

Die Kristallchemie der Neubildungen bei Einwirkung von Schadstoffen auf hydraulische Bindemittel

**Den Naturwissenschaftlichen Fakultäten
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg
zur
Erlangung des Doktorgrades**

**vorgelegt von
Herbert Pöllmann
aus Waldsassen**

1903

Die Kristallchemie der Neubildungen bei Einwirkung
von Schadstoffen auf hydraulische Bindemittel

Den Naturwissenschaftlichen Fakultäten
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg
Eingereicht von
Erlangen, den 1. März 1966

vorgelegt von
Herbert Pöhlmann
aus Weiskirchen

Die Kristallchemie der Neubildungen bei Einwirkung von Schadstoffen auf hydraulische Bindemittel

**Den Naturwissenschaftlichen Fakultäten
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg
zur
Erlangung des Doktorgrades**

**vorgelegt von
Herbert Pöllmann
aus Waldsassen**

Als Dissertation genehmigt von den Naturwissenschaftlichen
Fakultäten der Universität Erlangen-Nürnberg

Tag der mündlichen Prüfung : 25.5.84

Vorsitzender der Promotionskommission :

Prof. Dr. K. Jacobs

Erstberichterstatter :

Prof. Dr. H.-J. Kuzel

Zweitberichterstatter :

Prof. Dr. H. Burzlaff

Vorliegende Arbeit wurde am Lehrstuhl für Mineralogie der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg durchgeführt. Für die Überlassung des Themas, die stetige Betreuung und die fruchtbaren Diskussionen bin Ich Herrn Prof. Dr. H.-J. Kuzel zu herzlichem Dank verpflichtet. Herrn Prof. Dr. R. Schwab, Herrn Dipl.-Min. R. Wenda und Herrn Dipl.-Chem. H. Herold danke Ich für manche fruchtbare Diskussion. Herrn Dipl.-Phys. H. Kohler sowie dem Labor des Mineralogischen Instituts möchte Ich für viele technische Hilfestellungen danken.

Weiterhin bin Ich Herrn Dr. W.-Chr. Dullo für die Einarbeitung am Rasterelektronenmikroskop zu großem Dank verpflichtet. Schließlich möchte Ich mich noch bei allen Mitarbeitern des Mineralogischen Instituts für Ihr Interesse an meiner Arbeit bedanken.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546208_0002

Nomenklatur

In der Zementchemie werden die oft recht langen und komplizierten chemischen Zusammensetzungen in abgekürzter Weise dargestellt :

C = CaO , A = Al₂O₃ , S = SiO₂ , H = H₂O , Cc = CaCO₃

Einige der Verbindungen sind auch unter Trivialnamen bekannt :

$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	Monosulfat
$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	Monochlorid
$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1/2\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot 1/2\text{CaCO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	Halbcarbonat
$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1/2\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot 1/2\text{CaSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	Halbsulfat
$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	Trisulfat Sulfatettringit
$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Hydrogranat

Inhaltsverzeichnis

A	Einleitung	Seite
	I. Problemkreis	1
	II. Strukturbeschreibung, laminare Phasen	5
	III. Strukturbeschreibung, Ettringitphasen	9
	IV. Problemstellung	12
B	Experimentelle Methoden	
	I. Darstellung der Proben	13
	II. Behandlung der Proben	15
	III. Untersuchungsverfahren	
	a) Röntgenographie	17
	b) Infrarotspektroskopie	18
	c) Rasterelektronenmikr. und Polarisationsmikr.	19
	d) Chemische Analyse	19
	e) Thermische Analyse	20
C	Ergebnisse	
	I. Untersuchungen laminarer Calciumalumi- nathydrate	
	1. Mischkristallbildung unter Beteili- gung von TCAH	
	a) System $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ - $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	21
	b) System $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ - $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	27
	c) System $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ - $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	38

d) System $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ -	Seite
$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	44
e) System $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ -	
Einbau von PO_4^{3-} , HPO_4^{2-} , H_2PO_4^-	52

2. Mischkristallbildung quaternärer Calciumaluminathydrate

a) System $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ -	
$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	65
b) System $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ -	
$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	68
c) System $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ -	
$\text{C}_3\text{A} \cdot 1/2\text{CaCO}_3 \cdot 1/2\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	76
d) System $\text{C}_3\text{A} \cdot 1/2\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ -	
$\text{C}_3\text{A} \cdot 1/2\text{CaCO}_3 \cdot 1/2\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	78
e) System $\text{C}_3\text{A} \cdot 1/2\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ -	
$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	82

3. Untersuchung technisch wichtiger Systeme bei erhöhter Temperatur (45°C, 60°C)

a) System $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ -	
$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ - 45°C	85
b) System $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ -	
$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ - 60°C	88
c) System $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ -	
$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ - 45°C	91
d) System $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ -	
$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ - 60°C	94
e) System $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ -	
$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ - 45°C	96

f) System $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot \text{nH}_2\text{O}$ - $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot \text{nH}_2\text{O}$ - 60°C	98
g) System $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{nH}_2\text{O}$ - $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot \text{nH}_2\text{O}$ - 45°C	100
h) System $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{nH}_2\text{O}$ - $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot \text{nH}_2\text{O}$ - 60°C	106

4. Zusammenfassende graph. Darstellung technisch wichtiger Systeme(25°C , 45°C , 60°C)	110
--	-----

II. Untersuchungen nadeliger Calciumaluminathydrate

1. Mischkristallbildung mit Sulfat-ettringit

a) System $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot \text{nH}_2\text{O}$ - $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaCO}_3 \cdot \text{nH}_2\text{O}$	117
b) System $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot \text{nH}_2\text{O}$ - $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{nH}_2\text{O}$	121

2. Mischkristallbildung sulfatfreier Ettringite

a) System $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaCO}_3 \cdot \text{nH}_2\text{O}$ - $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{nH}_2\text{O}$	124
b) System $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaCO}_3 \cdot \text{nH}_2\text{O}$ - $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot \text{nH}_2\text{O}$	126
c) System $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaCO}_3 \cdot \text{nH}_2\text{O}$ - $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_3 \cdot \text{nH}_2\text{O}$	129

III. Untersuchungen im Dreistoffsystem

$\text{C}_3\text{A} \cdot \text{CaSO}_4 \cdot \text{nH}_2\text{O}$ - $\text{C}_3\text{A} \cdot \text{CaCO}_3 \cdot \text{nH}_2\text{O}$ - $\text{C}_3\text{A} \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot \text{nH}_2\text{O}$	132
--	-----

IV. Technisch wichtige laminare Calciumaluminathydrate

1. $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	145
2. $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	151
3. $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	157
4. $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	166
5. $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	172
6. $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1/2\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot 1/2\text{CaCO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	178
7. $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1/2\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot 1/2\text{CaSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	184
8. $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1/3\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2/3\text{CaCO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	190
9. $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2/3\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 1/3\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	196

V. Technisch wichtige nadelige Calciumaluminathydrate

1. $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	201
2. $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaCO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	208
3. $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	213
4. $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	217
5. $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	222

D	Zusammenfassung und vergleichende Betrachtung der kristallchemischen Parameter bei laminaren und nadeligen Calciumaluminathydraten	226
E	Gitterkonstanten und Indizierung	241
F	Anhang : Tabellen zur Mischkristallbildung laminarer und nadeliger Calciumaluminathydrate	270
G	Literaturverzeichnis	304

A. Einleitung

I. Problemkreis

Hydraulische Bindemittel wie Portlandzement und Ton-erde-zement erhärten nach dem Anmachen mit Wasser zu Calciumsilikathydraten und Calciumaluminathydraten. Diese Hydratphasen sind in Gegenwart von H_2O und CO_2 instabil und wandeln sich im Verlauf der Zeit in die stabilen Phasen Aluminiumhydroxid, $CaCO_3$ und SiO_2 um. Neben CO_2 wird die Schädlichkeit umweltbelastender Stoffe wie SO_2 , NO_x und anderer in der Luft vorhandener Schadstoffe immer deutlicher, da für zahlreiche Betonbauwerke Sanierungsmaßnahmen durchgeführt werden müssen.

Cl-haltige Auftausalze, die im Winter zur Freihaltung der Verkehrswege von Schnee und Eis gestreut werden, erhöhen ebenfalls die Gefährdung der Betonbauwerke.

Der CO_2 -Gehalt der Luft ist bautechnisch von großer Bedeutung, weil durch Erniedrigung des pH-Wertes der Porenflüssigkeit die Passivierung der Spannstähle aufgehoben wird und Spannungsrißkorrosion auftreten kann.

Der Grad der Aggressivität der Stoffe ist von der Art des Stoffes und dessen Konzentration abhängig. Die schädlichen chemischen Reaktionen treten allerdings schon bei sehr geringen Konzentrationen der Schadstoffe in Erscheinung. Eine Zusammenstellung der vielen betonangreifenden Substanzen ist in KNÜFEL(1982) und KRENKLER(1980) gegeben.

Die Reaktionen der Schadstoffe mit Hydraten des Zementsteins führen zu neuen, bisher nur wenig bekannten Verbindungen. Im Rahmen der Arbeit wurden Bildungsbedingungen, Stabilität, chemische und kristallographische Eigenschaften der neuen Verbindungen ermittelt.

Die Zusammensetzung von Portlandzement basiert im wesentlichen auf Calciumsilikaten, Calciumaluminaten und Calciumferriten. Die Untersuchung des Systems $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ unter Vernachlässigung der Komponente Fe_2O_3 ist für die Phasenbeziehungen von Portlandzement, Hochofenschlacken und Puzzolanen von grundsätzlicher Bedeutung.

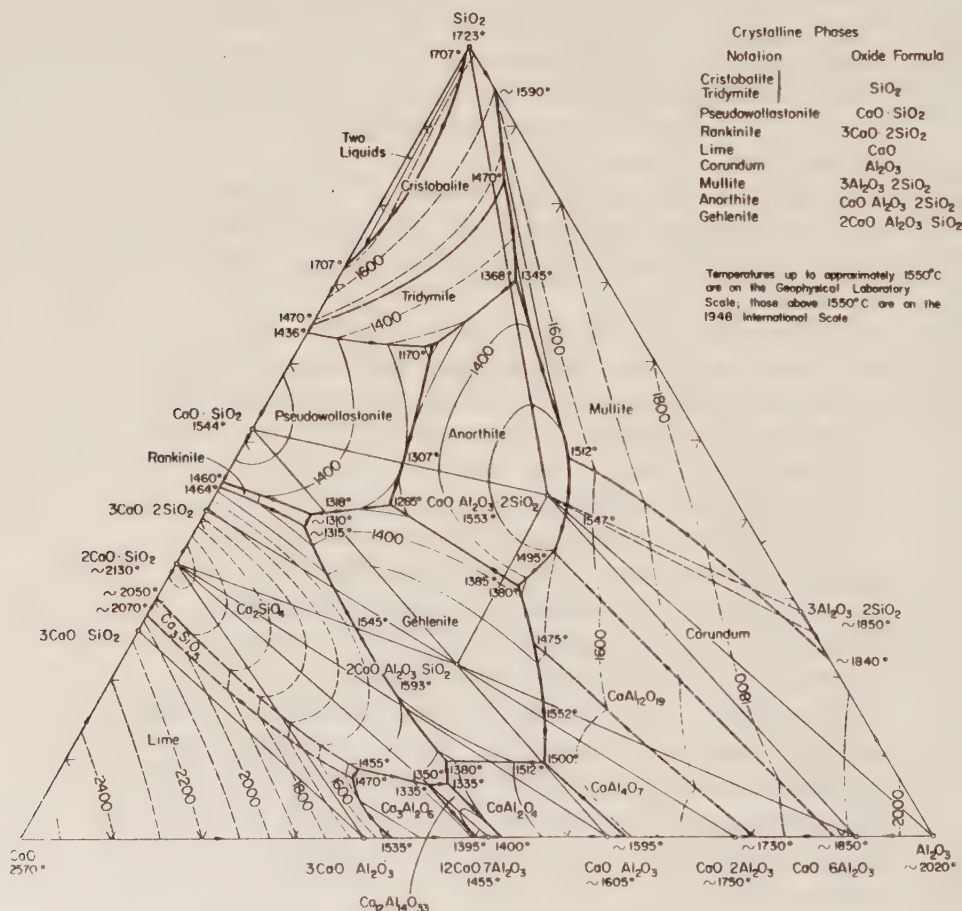


Abb. 1 : Das System $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$, aus LEVIN, MC MURDIE und ROBBINS (1964)

Zur Untersuchung der chemischen Reaktionen, die bei Hydratationsvorgängen und anderen Erstarrungsreaktionen stattfinden, kann in erster Näherung eine Vernachlässigung der SiO_2 -Komponente erfolgen.

Hydratationsreaktionen der Zemente können deshalb im System $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$ dargestellt werden.

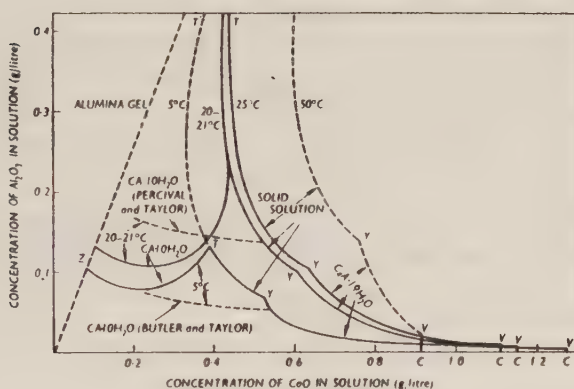
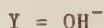
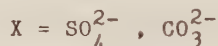
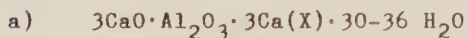


Abb. 2 : Das System $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$ bei verschiedenen Temperaturen, nach JONES (1960), in LEA(1970)

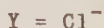
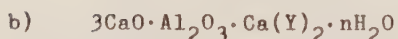
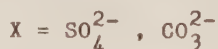
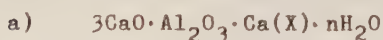
Das System wurde von WELLS, CLARKE und MC MURDIE (1943) erstmals untersucht. Überarbeitungen bei verschiedenen Temperaturen führten D'ANS und EICK(1953), JONES und ROBERTS(1944) und MAJUMDAR und ROY(1955) durch. Neben zahlreichen metastabilen Calciumaluminathydraten treten im System die stabilen Verbindungen Portlandit - $\text{Ca}(\text{OH})_2$, Hydrargillit - $\text{Al}(\text{OH})_3$ und Hydrogranat - C_3AH_6 auf.

Werden zu den Komponenten CaO , Al_2O_3 und H_2O Anionen hinzugegeben, so kommt es zur Bildung der zahlreichen bekannten Calciumaluminathydroxisalze. Eine Einteilung der Calciumaluminathydrate nach chemischen und kristallographischen Gesichtspunkten ist wie folgt möglich :

1. H_2O - reiche Verbindungen des Typs "Ettringit"



2. H_2O - ärmere Verbindungen, die in hexagonalen Blättchen kristallisieren (laminare Verbindungen)



Die widersprüchlichen Daten, die für zahlreiche Calciumaluminathydrate vorliegen, resultieren aus bestimmten Eigenschaften dieser Verbindungen :

1. Alle Verbindungen carbonatisieren sehr leicht an Luft.
2. Oft tritt eindimensionale Stapelfehlordnung auf.
3. Die Variation der Zwischenschicht durch Einbau verschiedener Anionen führt zu zahlreichen neuen Phasen.
4. Gleiche röntgenographische Basisabstände erschweren die Identifikation der Phasen. Nur die Kombination verschiedener Methoden führt zu eindeutigen Ergebnissen.
5. Wasserstoffbrückenbindung spielt eine wichtige Rolle.

II. Strukturbeschreibung, laminare Phasen

Der erste Versuch zur Klärung der Strukturen der laminaren Calciumaluminathydrate wurde von BRANDENBERGER(1933) für das Tetracalciumaluminathydrat durchgeführt. BRANDENBERGER beschreibt ein Schichtgitter aus einzelnen Portlandit-, Hydrargillit- und H_2O -Lagen, deren Positionen durch die unterschiedliche Größe der Schichten stark gegeneinander verdreht sein müßten. Dieser Strukturvorschlag wurde abgelöst von den Vorstellungen von TILLEY, MEGAW und HEY(1934), die ihre Untersuchungen an dem natürlichen Mineral Hydrocalumit durchführten. Die Doppelschichtstruktur setzt sich aus Hauptschichten von OH^- -Ionen und Zwischenschichten aus Al^{3+} -Ionen und H_2O -Molekülen zusammen. In den Oktaederlücken sitzen die Ca^{2+} -Ionen und ein Teil des H_2O .

BUTTLE, DENT GLASSER und TAYLOR(1959) beschreiben eine positiv geladene Hauptschicht $\left[Ca_2 Al(OH)_6\right]^+$, deren Ladungsausgleich durch negativ geladene Zwischenschichten, wie $(OH \cdot nH_2O)^-$ geschieht. Durch Abänderung der Zwischenschichtanionen erhält man die zahlreichen bekannten Calciumaluminathydroxisalze.

Dieser Strukturvorschlag wurde von ALLMANN(1970), AHMED und TAYLOR(1967) und KUZEL(1968) voll bestätigt.

ALLMANN(1970) liefert die x,y-Parameter der Hydroxylanionen und die Position der Kationen in der Struktur von



atom	in	x	y	z	B ₁₁	B ₂₂	B ₃₃	B ₁₂	B ₁₃	B ₂₃
Al	3(a)	0	0	0	0.57(2)Å ²	B ₁₁	1.90(3)	$\frac{1}{2}$ B ₁₁	0	0
Ca	6(c)	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0.02134(2)	0.64(1)	B ₁₁	2.25(2)	$\frac{1}{2}$ B ₁₁	0	0
O ⁻	18(f)	0.2511(2)	-0.0547(2)	0.03731(4)	0.91(2)	1.07(2)	2.13(4)	0.54(2)	-0.03(2)	0.17(2)
H	18(f)	0.211(6)	-0.115(6)	0.0667(10)	B = 3.2(6)					
H ₂ O(l)	6(c)	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0.11542(10)	3.83(11)	B ₁₁	2.85(10)	$\frac{1}{2}$ B ₁₁	0	0
$\frac{1}{2}$ S	6(c)	0	0	0.4955(fixed)	1.96(6)	B ₁₁	2.76(11)	$\frac{1}{2}$ B ₁₁	0	0
$\frac{1}{2}$ O(1)	6(c)	0	0	0.5486(4)	6.1(7)	B ₁₁	1.7(4)	$\frac{1}{2}$ B ₁₁	0	0
$\frac{1}{2}$ O(2)	18 (f)	0.2688(9)	0.1821(10)	0.4771(2)	3.58(17)	4.64(21)	5.07(20)	1.59(16)	0.23(16)	-0.04(15)
$\frac{1}{2}$ H ₂ O(2)										

Abb. 3 : Zusammenstellung der Atomparameter von Monosulfat, aus ALLMANN(1977)

Bei Zwischenschichten des Typs Monosulfat($1/2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)⁻ müssen die Sulfationen statistisch auf zwei Elementarzellen verteilt sein. In den Zwischenschichten der Zusammensetzung ($\text{X} \cdot n\text{H}_2\text{O}$)⁻ hingegen sind sie völlig geordnet(Bsp. Monochlorid).

Durch Einbau schwerer Atome und anschließende Fourierprojektion konnte KUZEL(1968) die Lage der dreiwertigen Kationen in $z=0$ festlegen. Die Ca-Atome sind um etwa $0.6\text{\AA}$ aus ihrer idealen Lage herausgerückt. Die H₂O-Moleküle sind je nach der Größe des Zwischenschichtanions aus ihrer Position $z = 1/2$ in c-Richtung verschoben. Das Calciumatom erhält als 7. Nachbarn ein H₂O-Molekül.

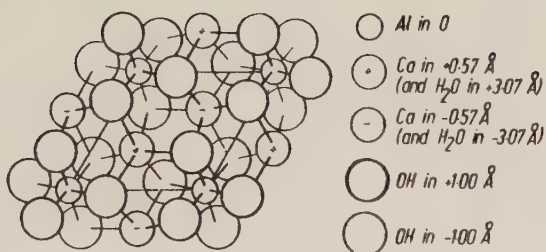


Abb. 4 : $\text{Ca}_2[\text{Al}(\text{OH})_6]^+$ - Hauptschicht, aus ALLMANN(1977)

Die Al-Atome besetzen die Punktlage $\bar{3}$ in $z = 0$ und werden von 6 OH-Ionen leicht verzerrt oktaedrisch umgeben. Die Ca^{2+} -Ionen sind um 0.57 Å aus $z = 0$ herausgerückt und erhalten deshalb als 7. Nachbarn ein H₂O-Molekül.

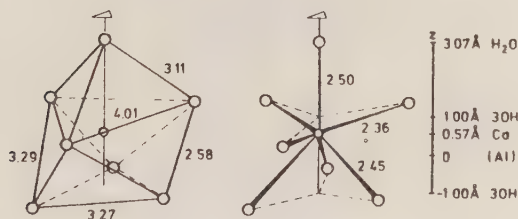


Abb. 5 : Koordination des Ca^{2+} in der Struktur von Monosulfat, aus ALLMANN(1977)

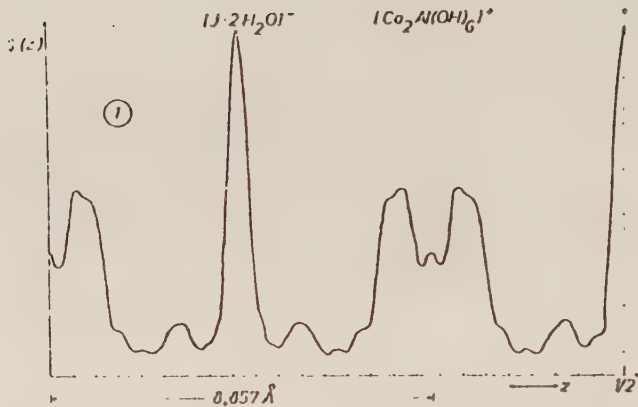


Abb. 6: Fourierprojektion (eindimensional) von $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaJ}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (nach KUZEL(1968))

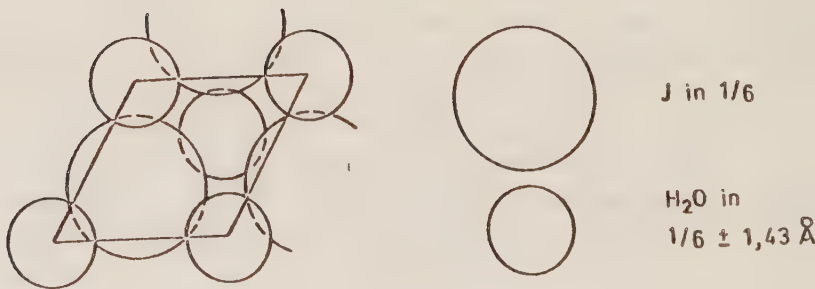


Abb. 7: Projektion der Zwischenschicht $(\text{J} \cdot 2\text{H}_2\text{O})^-$ auf 0001, aus KUZEL(1968)

Durch starke Trocknung oder Temperaturerhöhung kann das H_2O der Zwischenschicht in einem Schritt ausgetrieben werden. Die Kristallstruktur bleibt dabei erhalten. Der 7. Nachbar des Calciumatoms ist jetzt das Zwischenschichtanion.

III. Strukturbeschreibung - Ettringitphasen

Ettringit wurde von Lehmann(1874) als eigenständiges Mineral vom Bellerberg in der Eifel beschrieben. Nach BANNISTER(1936) kristallisiert Ettringit hexagonal mit den Gitterkonstanten $a_0 = 11.24 \text{ \AA}$ und $c_0 = 21.46 \text{ \AA}$. Der erste Strukturvorschlag geht auf BEZJAK und JELENIC' (1966) zurück. Die Autoren schließen sich der Auffassung von SWANSON et al. (1958) an und schlagen die Raumgruppe $P 6_3/m m c$ vor.

In der heute akzeptierten Strukturbeschreibung von MOORE und TAYLOR(1970) kristallisiert Sulfatettringit in der Raumgruppe $P 3 1 c$ mit $a_0 = 11.26 \text{ \AA}$ und $c_0 = 21.48 \text{ \AA}$. Die von BEZJAK und JELENIC' (1966) beschriebene Raumgruppe wird durch Zwillingsbildung erklärt.

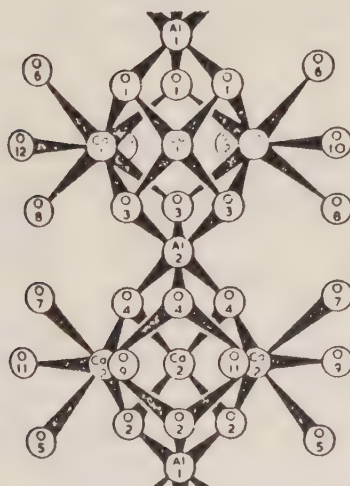


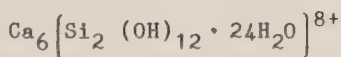
Abb. 8 : Ausschnitt aus der Struktur von Sulfatettringit nach MOORE und TAYLOR(1970)

TABELLE I
Elementarzellen der Verbindungen $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 30\text{H}_2\text{O}$,
 $3\text{CaO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 30\text{H}_2\text{O}$ und $3\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 30\text{H}_2\text{O}$

Verbindung	Gitterkonstanten		Autor
	a_0	c_0	
$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 30\text{H}_2\text{O}$	$11,528 \pm 2$	$21,52 \pm 1$	diese Arbeit
$3\text{CaO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 30\text{H}_2\text{O}$	$11,200 \pm 1$	$21,75 \pm 1$	diese Arbeit
$3\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 30\text{H}_2\text{O}$	$11,186 \pm 2$	$21,86 \pm 1$	diese Arbeit
$3\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 30\text{H}_2\text{O}$	11,23	22,14	Jones 3)
$3\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 30\text{H}_2\text{O}$	11,23	22,02	Smolezyk 4)
$3\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 30\text{H}_2\text{O}$	11,25	21,49	Schwarte, Ludwig, Jäger 5)

Tab. 1 : Ersatz von Al^{3+} gegen Cr^{3+} und Fe^{3+} im Sulfat-ettringit, aus BUHLERT (1971)

Nach EDGE und TAYLOR(1971) besitzt Thaumasit ettringit-ähnliche Struktur. Kristallchemisch interessant ist die Koordinationszahl sechs für Si^{4+} . Die Säulen bauen sich folgendermaßen auf :



In den Kanälen zwischen den Säulen sitzen Sulfat- und Carbonationen. Mischkristallbildung zwischen Ettringit und Thaumasit vermuten KOLLMANN, STRÜBEL und TROST(1977). Bedingt durch den kristallographisch sehr offenen Aufbau gelingt es sehr leicht, in diese Strukturen andere Ionen einzulagern, und die Eigenschaften der Verbindungen dadurch zu ändern.

4. Problemstellung

Die Aufgabenstellung dieser Arbeit zielte darauf ab, Phasenverhältnisse komplexer Calciumaluminathydrate zu untersuchen, die bei der Einwirkung von Schadstoffen auf Beton eine wichtige Rolle spielen können. Die Untersuchung der nur wenig bekannten Neubildungen wurde auf komplexe Calciumaluminathydrate beschränkt, da diese eine überschaubare Kristallchemie aufweisen (KUZEL 1969). Die Möglichkeit der Mischkristallbildung und das Stabilitätsgebiet von neuen Phasen wurde durch Einbau von SO_4^{2-} , Cl^- , PO_4^{3-} , HPO_4^{2-} , H_2PO_4^- , SO_3^{2-} , NO_3^- , CO_3^{2-} , OH^- quantitativ untersucht. Carbonatisierungserscheinungen bei Baustoffen spielen in der Technik eine wichtige Rolle - der Einbau von CO_3^{2-} -Ionen wurde deshalb besonders intensiv bearbeitet. Durch Beschreibung zahlreicher Systeme sollte versucht werden, Gesetzmäßigkeiten des Einbaus von Anionen nach Größe, Geometrie und Wertigkeit zu finden. Die deutlichen Gesetzmäßigkeiten konnten nicht gefunden werden. Die Ergebnisse stehen in Einklang mit den Arbeiten von KELLER (1971).

B. Experimentelle Methoden

I. Präparation der Syntheseprodukte

Die Darstellung verschiedener Verbindungen der Calciumaluminathydrate wurde unter Verwendung folgender Ausgangssubstanzen durchgeführt. Einige Verbindungen waren im Handel nicht erhältlich, sie wurden deshalb in vorge-schalteten Versuchen dargestellt.

Kationen :

- Al^{3+} :
1. frisch gefällter Bayerit, dargestellt nach FRICKE und SCHMÄH(1946)
 2. Natriumaluminatlösungen, aus Al-Blech und konz. Natronlauge
 3. frisch synthetisiertes Monocalciumaluminat, hergestellt durch Sinterung von CaCO_3 und Al_2O_3 bei 1400°C . Zur Anwendung kam CA der Korngröße $< 100 \mu$.
- Ca^{2+} :
1. bei 1200° decarbonatisiertes Calciumcarbonat (p.a. Merck)
 2. frisch synthetisiertes CA
 3. als Kation der entsprechenden Salze, die für den Anionenteil der zu synthetisierenden Substanzen benötigt wurden

Anionen :

- Cl^- : $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (p.a. Merck)
- NO_3^- : $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (p.a. Merck)
- SO_4^{2-} : $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (p.a. Merck), $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (p.a. Merck)
- : $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (p.a. FLUKA)
- PO_4^{3-} : $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (ger. Merck)
- : $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (p.a. FLUKA)

CO_3^{2-} : CaCO_3 (p.a. Merck) , $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ (reinst Merck)

SO_3^{2-} : Na_2SO_3 (reinst Merck)

Zur Darstellung der Calciumaluminathydrate sind in der Literatur zahlreiche Verfahren beschrieben(FISCHER(1977), KUZEL(1969)). Eine nähere Beschreibung der Darstellungsmethoden kann diesen Arbeiten entnommen werden. Zusätzlich zu diesen Verfahren kam die sogenannte "Saccharatmethode" zur Anwendung. Die Saccharatmethode wurde bei vielen Versuchen zur Synthetisierung von Ettringiten eingesetzt.

Die Methode beruht auf der stark erhöhten Löslichkeit von $\text{Ca}(\text{OH})_2$ in Wasser bei Zusatz von Zucker. Nach REMY lösen sich bei Raumtemperatur in einer 8%- Zuckerlösung 22.4 g CaO/l . In reinem Wasser lösen sich dagegen bei Raumtemperatua nur 0.13 g CaO/l . Durch Zugabe von Zucker wird die Löslichkeit erhöht, da sich eine lockere Additionsverbindung $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} \cdot (1-6) \text{CaO}$ bildet. Diese Methode ist geradezu prädestiniert für die Darstellung von Ettringitphasen, weil es jetzt gelingt, die Kationenkonzentration in der Lösung sehr niedrig zu halten. Die zweite ebenfalls wichtige Voraussetzung ist die Möglichkeit, die Kationen von der lockeren Additionsverbindung wieder abzuspalten. Durch die hohe Anionenkonzentration in der Lösung werden die Triphasen bevorzugt gebildet, und die laminaren Calciumaluminathydrate treten nicht auf. Nach Kristallisation der Salze wurden die Syntheseprodukte unter Ausschluß von Luft- CO_2 filtriert, und durch Waschen mit Wasser wurde die überschüssige Menge an Zucker quantitativ entfernt. Al^{3+} -Ionen kamen über Natriumaluminatlösungen zur Reaktion. Die chemische Analyse der Bodenkörper zeigt, daß Na^+ nur im Spurenbereich eingebaut wird.

Zur Synthese der laminaren Calciumaluminathydrate kam folgendes Verfahren zur Anwendung :

Monocalciumaluminat oder Bayerit werden mit frisch dargestelltem CaO und entsprechenden Calciumsalzen im jeweiligen stöchiometrischen Verhältnis in Kunststofffläschchen eingewogen und in der Glove-Box mit CO_2 - freiem Wasser versetzt. Um bei den langen Reaktionszeiten die Diffusion von CO_2 in die Polyäthylenfläschchen zu verhindern, wurden diese in einem mit Natronkalk gefüllten Behälter aufbewahrt und 3-4 Monate geschüttelt. In Ausnahmefällen konnten Präzipitate untersucht werden, die Reaktionszeiten bis zu 4 Jahren hatten. Bei vielen Versuchen waren erhöhte Reaktionstemperaturen notwendig - in diesen Fällen wurde auf Hydrothermalautoklaven zurückgegriffen. Dieses Verfahren kam vor allem bei der Darstellung der laminaren Calciumaluminathydroxisalze zum Einsatz.

II. Behandlung der Proben

Der Einbau bzw. die Verunreinigung der Präzipitate durch CO_3^{2-} -Ionen spielt bei der Untersuchung der Systeme eine wesentliche Rolle, deshalb mußte sorgfältig darauf geachtet werden, daß die Proben unter völligem Ausschluß von Luft- CO_2 dargestellt und untersucht werden konnten. Für diese Zwecke stand eine Glove-Box zur Verfügung, die es erlaubte, die Präparation, die Filtration sowie die Trocknung der Proben unter Ausschluß von Luft durchzuführen. Ein Permanentkreislauf stellt sicher, daß eventuell eindiffundierendes CO_2 sofort entfernt wird. Die Glove-Box ist mit zwei Schleusen versehen, die es erlauben, sowohl den Klimakammerröntgeneinsatz als auch Heizkammerröntgeneinsatz in die Box einzubringen und mit Probenmaterial zu beschicken.

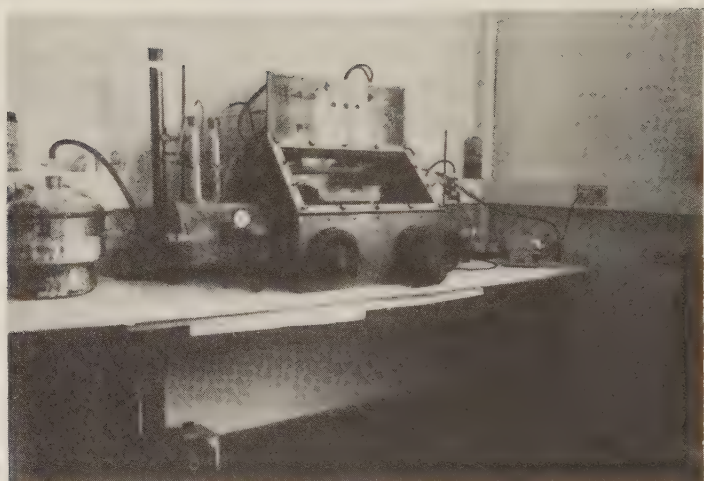


Bild 1 : Glove-Box mit Stickstoffspülung

Die umfangreichen Vorkehrungen zur Vermeidung der Kontamination von CO_2 stellen sicher, daß carbonatfreie Verbindungen synthetisiert werden können.

III. Untersuchungsverfahren

a) Röntgenographische Untersuchungen

Die röntgenographische Bearbeitung der Syntheseprodukte dient der Identifizierung der Phasen, der Berechnung der Gitterkonstanten und der Raumgruppenbestimmung. Für die Untersuchungen stehen Pulverdiffraktometer der Firmen PHILIPS und SIEMENS sowie Einkristallkameras der Fa. ENRAF-NONIUS zur Verfügung. Um Abweichungen der Winkelwerte 2 θ korrigieren zu können, werden die Präparate mit dem Inneren Standard Silizium($a_0 = 5.4308 \text{ \AA}$) vermischt. Die Gitterkonstanten werden mit least-squares Programmen an Rechnern PDP 8 (digital equipment international ltd) und ALPHATRONIC P 2 (Triumph Adler) berechnet. Mit speziellen Einsätzen in das SIEMENS-Pulverdiffraktometer ist es möglich bei definierten Luftfeuchten und verschiedenen Temperaturen unter Ausschluß von Luft-CO₂ zu messen. Bei den Heizversuchen konnte in den meisten Fällen Gleichgewichtsstellung erreicht werden, da sehr geringe Aufheizraten gewählt wurden. Gute Übereinstimmung mit den thermoanalytischen Untersuchungen konnte erreicht werden. Durch Anwendung der Schütträhmchenmethode können die infolge des ausgeprägt plättchenförmigen bzw. nadeligen Charakters der Substanzen auftretenden Textureffekte vermieden werden. Röntgeneinkristallaufnahmen werden bei Weissenbergaufnahmen mit Cu $\text{K}\alpha$ -Strahlung, bei Precessionaufnahmen mit Mo $\text{K}\alpha$ -Strahlung durchgeführt. Verwachsungen und kongruente Zwillinge verhindern die exakte Raumgruppenbestimmung bei Calciumaluminathydraten in vielen Fällen. In vielen Systemen tritt bei Mischkristallbildung der Komponenten keine Verschiebung der Röntgeninterferenzen auf. Die eindeutige Charakterisierung der Syntheseprodukte gelingt durch Kombination von Röntgenographie mit anderen Untersuchungsmethoden.

b) Infrarot-Schwingungsspektroskopie

Mit Hilfe der Schwingungsspektroskopie ist es möglich, Daten über die chemische Bindung, den Molekülaufbau und Koordinationsverhältnisse der Verbindungen zu gewinnen. Es sind dadurch direkte Informationen über den Aufbau der Kristallstruktur zu erhalten.

Carbonatisierungserscheinungen können ebenfalls nachgewiesen werden.

Die Verzerrung der Baugruppen durch Wasserstoffbrückenbindung wird in den IR-Spektren durch das Auftreten von totalsymmetrischen Schwingungen und durch Aufspaltung IR-aktiver Schwingungen meßbar. Eine ausführliche Diskussion wird im Fall von Monosulfat durchgeführt. Infrarotspektroskopische Untersuchungen an Calciumaluminathydraten wurden von folgenden Autoren durchgeführt : BENSTED(1977), DANOWSKI(1967), EMSCHWILLER(1962), FISCHER(1977), HENNING(1966), HOUTEPEN und STEIN(1976), und VOLANT(1968).

BENSTED(1976) zeigte mit Hilfe ramanspektroskopischer Untersuchung die Carbonatisierungserscheinungen von "Zementmineralien" auf. HENNING(1966) beschreibt viele IR-Spektren wasserfreier Erdalkalialuminate und mehr als 50 Spektren von Aluminathydraten. HOUTEPEN und STEIN (1976) zeigen die Infrarotaufnahmen von verschiedenen Calciumaluminathydroxisalzen und entsprechenden deuterierten Verbindungen. Sie berechnen ΔH -Werte für Wasserstoffbrückenbindung von Wassermolekülen und Zwischenschichtanionen. VOLANT(1966) arbeitet vor allem an Calciumaluminathydraten mit verschiedenen Hydratstufen. Er untersucht ebenfalls den Einfluß der Deuterierung.

Die IR-Spectrogramme werden im Wellenzahlenbereich von 4000 cm^{-1} bis 250 cm^{-1} mit einem BECKMAN - Spectralphotometer registriert. Die Messungen wurden unter Verwendung von KBr-Preßlingen als auch Nujolsuspensionen durchgeführt.

c) Mikroskopie und Rasterelektronenmikroskopie

Zusätzlich zu den röntgenographischen Untersuchungen wurde der Phasenbestand mit Hilfe des Polarisationsmikroskops überprüft. Röntgenographisch einphasige Systeme stellen sich bei mikroskopischer Bearbeitung sehr häufig als zweiphasig heraus. Einige kristalline Reaktionsprodukte sind mit lichtoptischen Methoden nicht mehr faßbar, es wurde deshalb auf Rasterelektronenmikroskopie zurückgegriffen. Morphologische Eigenschaften, Oberflächenbeschaffenheiten, Ausbildungsformen und Verwachsungen können untersucht werden. Es stehen ZEISS-Polarisationsmikroskope sowie ein Rasterelektronenmikroskop CAMBRIDGE - STEREO-SCAN zur Verfügung.

d) Chemische Analyse

Zur Vervollständigung der Charakterisierung und ständigen Kontrolle der Zusammensetzung der Syntheseprodukte ist es unerlässlich, die entsprechenden Phasen auch chemisch-analytisch zu untersuchen. Häufig ist es völlig ausreichend, die Zusammensetzung der Bodenkörper über die Analyse der Filtratdaten zu bestimmen, um sicherzustellen, daß der Anionenteil im Festkörper gebunden ist. Calcium und Aluminium wurden mit Atomabsorptionsspektroskopie, Flammenemissionsspektroskopie und Röntgenfluoreszenzanalyse bestimmt. H_2O -Gehalte wurden gravimetrisch bestimmt. Die Bestimmung der Anionen erfolgte mit nachfolgenden Methoden :

Cl^-	: argentometrisch nach VOLHARD
NO_3^-	: nitratselektive Elektrode
CO_3^{2-}	: gravimetrisch durch Differenzbildung mit den H_2O -Gehalten
SO_4^{2-}	: gravimetrisch
PO_4^{3-}	: kolorimetrisch nach SHAPIRO und BRANNOCK

Die Messungen wurden mit einem ZEISS-Flammenspektral-photometer M 4 Q II, einem ZEISS-Spektralphotometer FMD 3 und einem Röntgenfluoreszenzspektrometer der Firma SIEMENS durchgeführt.

e) Thermische Analyse

Die Untersuchung der Präzipitate mittels Thermo-gravimetrie und Differentialthermoanalyse diente zur Bestimmung des Dehydratationsverhaltens und der Beschreibung des H_2O -Gehaltes der Verbindungen.

Für die Untersuchung stand ein DUPONT 990 - Thermoanalysegerät zur Verfügung. Das Gerät ist mit einer $600^{\circ}C$ DSC-Zelle und einer 1200° DTA-Zelle ausgerüstet. Für thermogravimetrische Arbeiten konnte eine 1200° -Thermowaage angeschlossen werden. Zur besseren Beurteilung der Gewichtsverlustkurven ist die Möglichkeit gegeben, die abgeleiteten DTGA-Kurven aufzuzeichnen. Durch sehr langsame Aufheizgeschwindigkeiten konnten auch noch eng beieinanderliegende Entwässerungsstufen der Calciumaluminathydrate aufgelöst werden. Die unterschiedliche Bindung des Wassers in H_2O -Moleküle und OH-Gruppen äußert sich in dem sehr komplexen Dehydratationsverhalten der sich aus mehreren Entwässerungsstufen zusammensetzenden thermogravimetrischen Kurven. Die thermoanalytischen Daten zeigen gute Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Hochtemperaturröntgenanalyse.

C. Ergebnisse

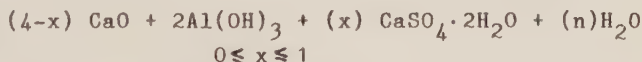
I. Untersuchungen laminarer Calciumaluminathydrate

1. Mischkristallbildung unter Beteiligung von TCAH

a) System $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} - 3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

Das System $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaSO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ wurde von JONES(1944) und D'ANS und EICK(1953) eingehend untersucht. DOSCH(1962) beschreibt Monosulfat neben Tetracalciumaluminathydrat. DOSCH betont jedoch, daß er die Existenz von Mischkristallen nicht anzweifelt. Später wird Halbsulfat von DOSCH(zit. KELLER(1971)) beschrieben. Durch Röntgenuntersuchung weist ROBERTS(1968) Mischkristallbildung zwischen TCAH und Monosulfat nach. SELIGMANN und GREENING(1968) erwähnen die Phase $\text{C}_4\text{A} \cdot 3/5 \cdot \text{SO}_3 \cdot \text{aq.}$

Für eigene Untersuchungen im System $\text{C}_4\text{A} \cdot \text{SO}_3 \cdot \text{aq} - \text{C}_4\text{AH}_x$ wurde eine Synthesereihe



in unterschiedlichen Mengenverhältnissen angesetzt. Die Proben wurden 16 Wochen geschüttelt und anschließend abfiltriert. Wie die in Abb. 10 wiedergegebenen Ergebnisse bei 100 % r.F. zeigen, nimmt die Schichtdicke c' mit zunehmendem Ersatz von SO_4^{2-} durch $2(\text{OH})^-$ ab. Der Austausch ist durch eine Mischungslücke, die bei 0.48 Mol-% $\text{SO}_4^{2-}/\text{Al}_2\text{O}_3$ beginnt, begrenzt. Die Schichtdicken von TCAH und des Grenzmischkristalls bleiben konstant.

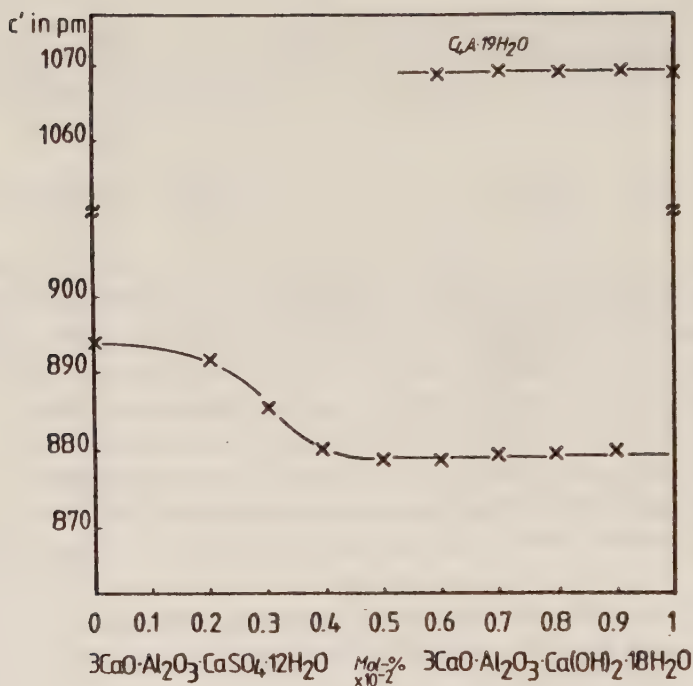


Abb.10: Schichtdicke c' der Verbindungen im System
 $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O} - 3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Ca(OH)}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
bei 100 % r.F.

Die Zusammensetzung des Grenzmischkristalls kann wie folgt angegeben werden:



Die Änderung der Gitterkonstanten der hexagonalen Mischkristalle ist in Abb. 11 und Abb. 12 wiedergegeben.

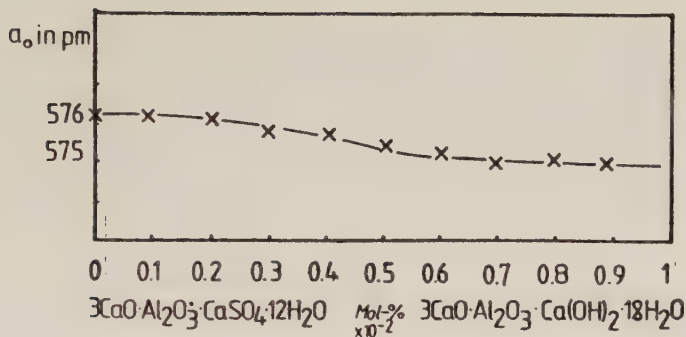


Abb.12: Verlauf der Gitterkonstante a_0 für sulfathaltige Mischkristalle im System $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O} - 3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ bei 100 % r.F.

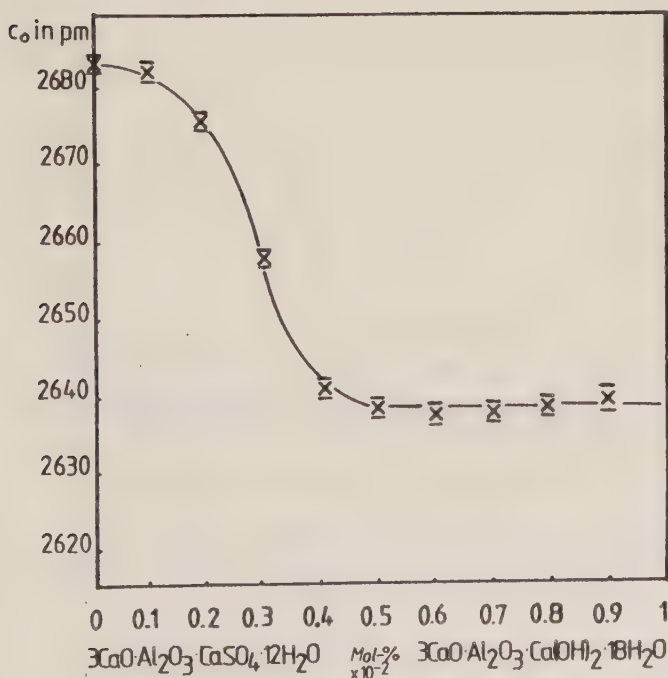


Abb.11: Verlauf der Gitterkonstante c_0 für sulfathaltige Mischkristalle im System $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O} - 3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ bei 100 % r.F.

Mit abnehmender Konzentration von SO_4^{2-} fällt die Gitterkonstante c_0 von 2683 pm auf 2637 pm ab. Die Gitterkonstante a_0 nimmt von 576 pm auf 575 pm ab. Nach Trocknung über gesättigter CaCl_2 -Lösung bei etwa 37 % r.F. liegen im System die in Abb. 13 dargestellten Phasenverhältnisse vor.

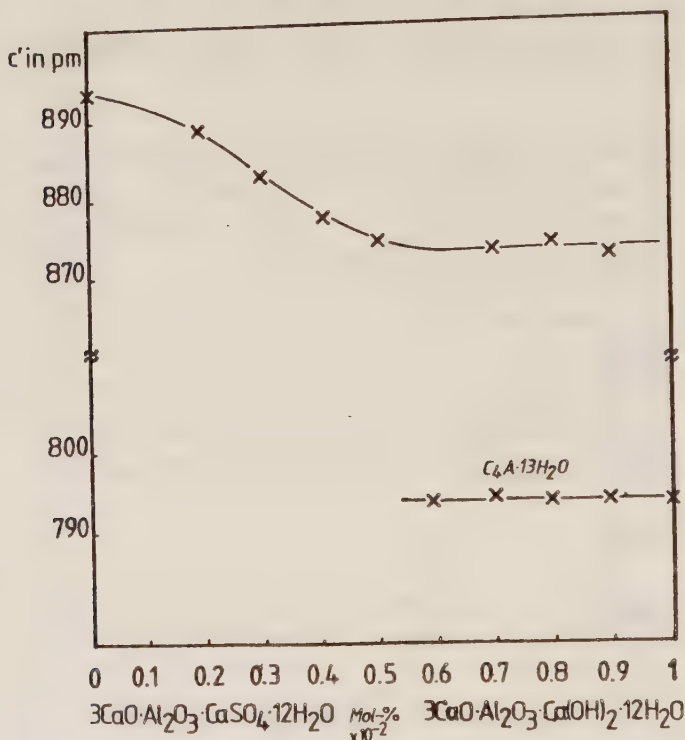


Abb.13: Schichtdicke c' der Verbindungen im System $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O} - 3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ bei 35 % r.F.

C_4AH_{19} entwässert zum C_4AH_{13} und weist dann die konstante Schichtdicke c' von 794 pm auf. c' des sulfathaltigen Grenzmischkristalls liegt bei 876 pm.

Mit fallender SO_4^{2-} -Konzentration nimmt die Gitterkonstante c_0 der sulfathaltigen Mischkristalle von 2683 pm auf 2625 pm ab. a_0 nimmt von 576 pm auf 575.5 pm ab. Der Austausch in der Zwischenschicht kann wie folgt formuliert werden :

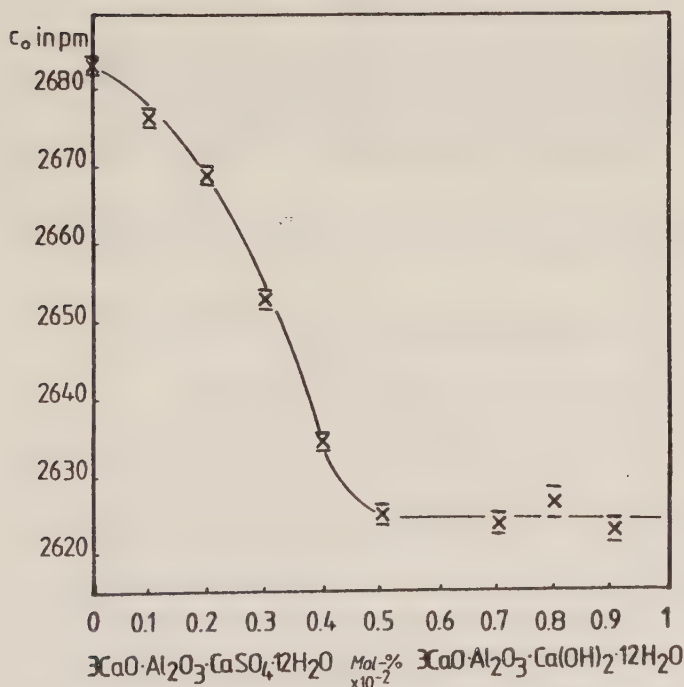
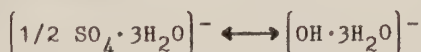


Abb.14: Verlauf der Gitterkonstante c_0 für sulfathaltige Mischkristalle im System $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O} - 3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Ca(OH)}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ bei 35 % r.F.

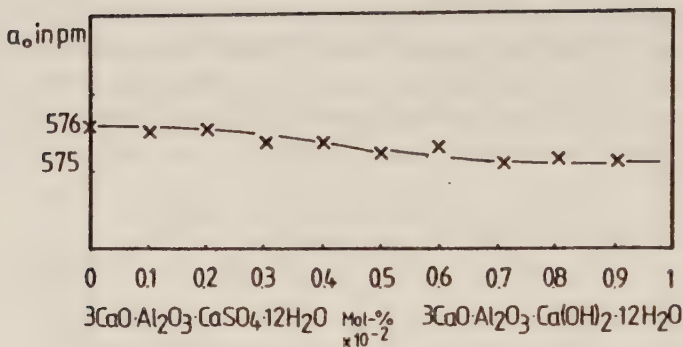
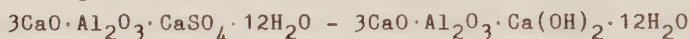
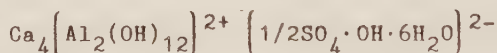


Abb.15: Verlauf der Gitterkonstante a_0 für sulfat-haltige Mischkristalle im System



Für die Verbindung Halbsulfat ergibt sich nachfolgende Zusammensetzung :



Die Gitterparameter der Verbindung sind :

$$a_0 = 575.5 \text{ pm}$$

$$c_0 = 2625 \text{ pm}$$

Halbsulfat ist mit Monosulfat lückenlos mischbar. Da keine Überstrukturlinien beobachtet werden, ist anzunehmen, daß die Anionen in den Mischkristallen die ihnen zur Verfügung stehenden Plätze statistisch besetzen. Halbsulfat ist mit C_4AH_x nicht mischbar, weist aber bezüglich der Anionenkonzentration und des H_2O -Gehaltes eine gewisse Phasenbreite auf.

Die Ergebnisse stehen in Einklang mit den Daten von ROBERTS(1968) und DOSCH(zit. KELLER(1971)).

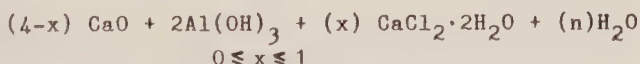
b) System $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} - 3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

Erste Untersuchungen im System $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$ wurden von NACKEN und MOSEBACH(1935) durchgeführt.

KUZEL(1966) beschreibt von der Verbindung Monochlorid zwei polymorphe Phasen, die monokline Tieftemperaturphase und die hexagonale Hochtemperaturphase.

Erste Untersuchungen im System $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O} - 3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ führten TURRIZIANI und SCHIPPA (1955) durch. Sie geben lückenlose Mischbarkeit der Komponenten an. ROBERTS(1968) diskutiert begrenzte Mischbarkeit der beiden Komponenten des Systems. KELLER(1971) beschreibt mehrere Diskontinuitäten, die von FISCHER, KUZEL & SCHELLHORN(1980), PÜLLMANN(1981) und PÜLLMANN und KUZEL(1982) ebenfalls beschrieben werden.

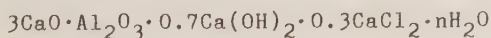
Für eigene Untersuchungen im System wurden Ansätze mit der Zusammensetzung



mit unterschiedlichen Molverhältnissen eingewogen. Die Präparate wurden mehrere Wochen geschüttelt und anschließend bei 100 % r.F. unter Ausschluß von Luft- CO_2 röntgenographisch untersucht.

Mit zunehmendem Einbau von OH^- in $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ nimmt die Schichtdicke c' der Mischkristalle linear ab. Bei der Zusammensetzung von 0.8Mol-% $\text{Cl}^-/\text{Al}_2\text{O}_3$ liegt im System eine deutliche Sprungstelle vor. Bei weiterem Einbau von OH^- steigt c' linear an. Der Austausch ist durch eine Mischungslücke bei 0.3Mol-% $\text{Cl}^-/\text{Al}_2\text{O}_3$ begrenzt. Im Bereich der Mischungslücke sind bei 100 % r.F. C_4AH_{19} und der Grenzmischkristall stabil.

Für den Grenzmischkristall kann folgende Zusammensetzung angegeben werden :



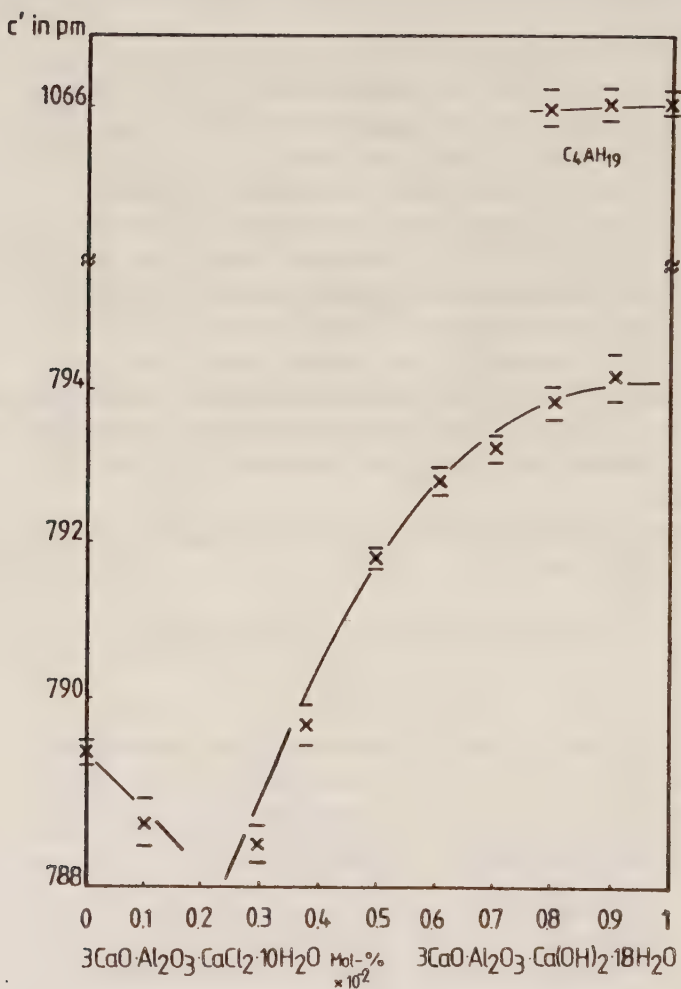
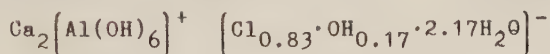


Abb.16: Verlauf der Schichtabstände c' der Mischkristalle
im System $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ -
 $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ bei 100 % r.F.

Die homogenen Mischkristalle weisen monokline Symmetrie auf. In den Bereich der Sprungstelle kommen hexagonale Mischkristalle der Zusammensetzung



zu liegen.

Nachfolgende Abbildungen zeigen die Änderung von a_0 , b_0 und c_0 sowie des monoklinen Winkels β im Verlauf der Mischkristallreihe bei 100 % r.F.

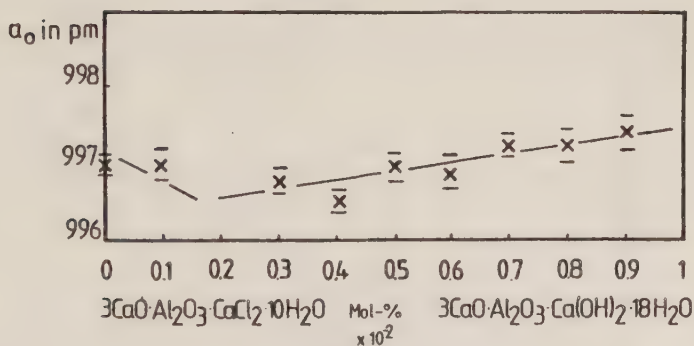


Abb. 17: Verlauf der Gitterkonstante a_0 im System $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O} - 3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ bei 100% r.F.

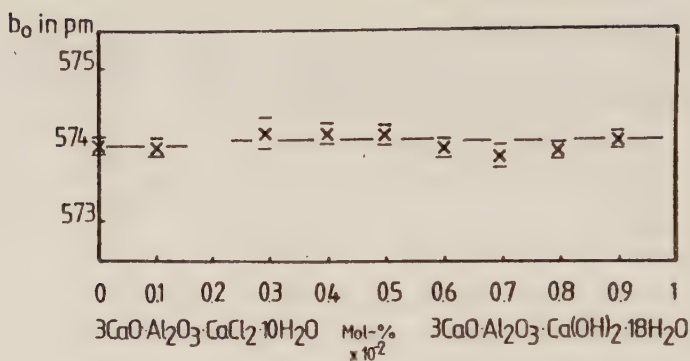


Abb.18: Verlauf der Gitterkonstante b_0 im System $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O} - 3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ bei 100 % r.F.

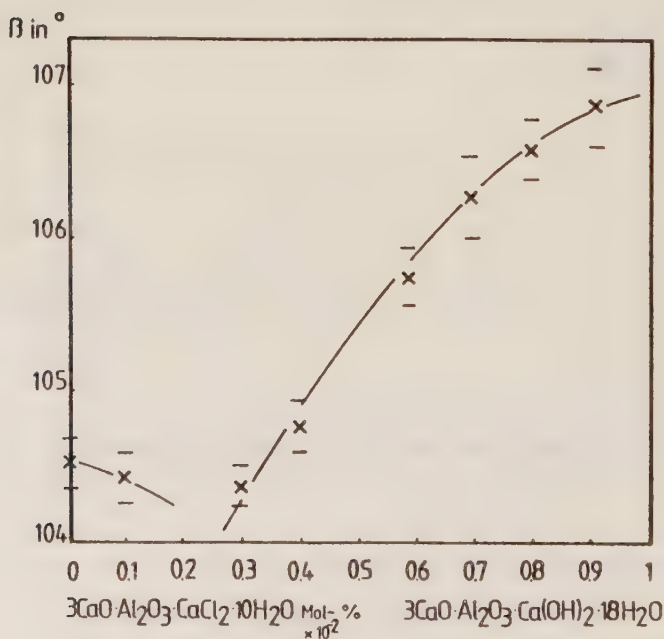


Abb.19: Verlauf des monoklinen Winkels β im System $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O} - 3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ bei 100 % r.F.

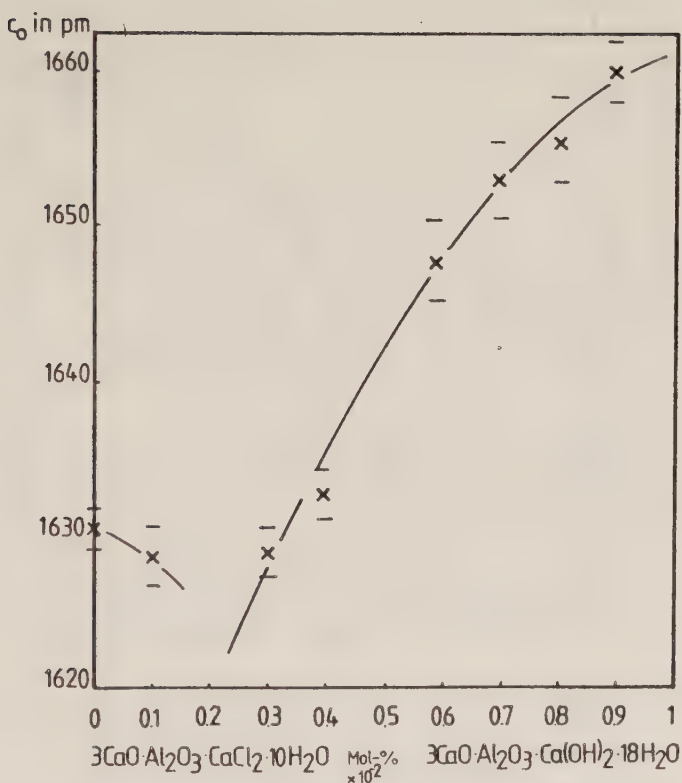


Abb.20: Verlauf der Gitterkonstante c_0 im System $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O} - 3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ bei 100 % r.F.

Die Syntheseprodukte wurden über gesättigter Calciumchloridlösung getrocknet. C_4AH_{19} entwässert unter diesen Bedingungen zum C_4AH_{13} -Monochlorid und die Mischkristalle dehydratisieren nicht. In Abb. 21 ist c' für monokline Mischkristalle bei 35 % r.F. wiedergegeben.

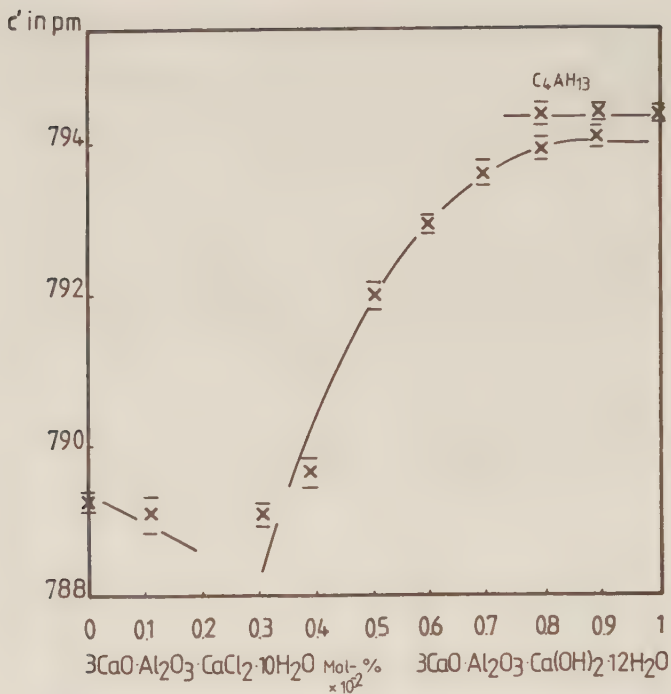


Abb. 21: Schichtabstände c' der Mischkristalle im System $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O} - 3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ bei 35 % r.F.

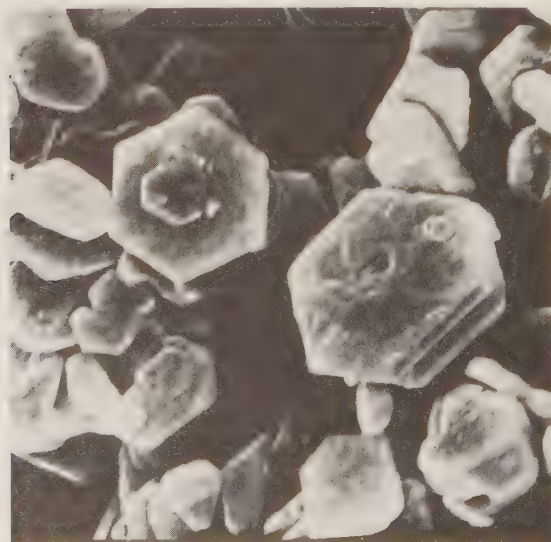


Bild 2: REM-Photo eines monoklinen Mischkristalls
Bildbreite : 25 μ

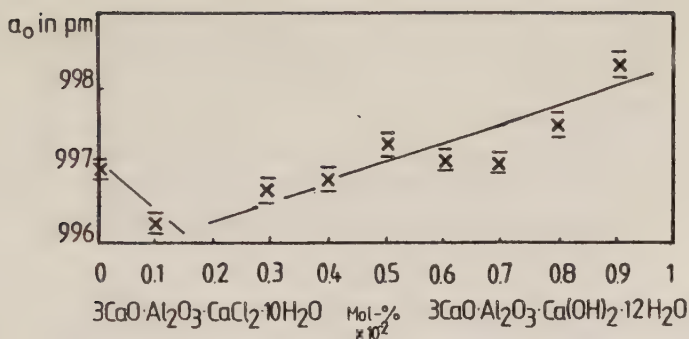


Abb. 22: Verlauf der Gitterkonstante a_0 im System
 $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O} - 3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$
 bei 35 % r.F.

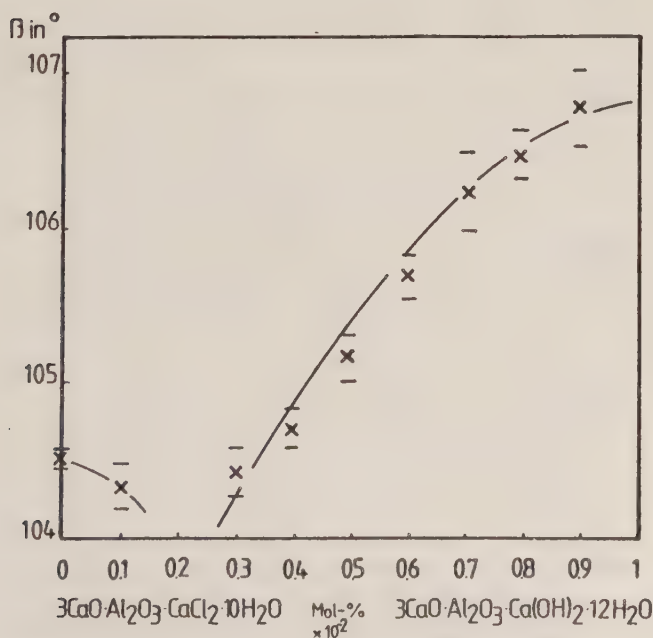


Abb. 23: Verlauf des monoklinen Winkels β im System
 $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O} - 3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$
 bei 35 % r.F.

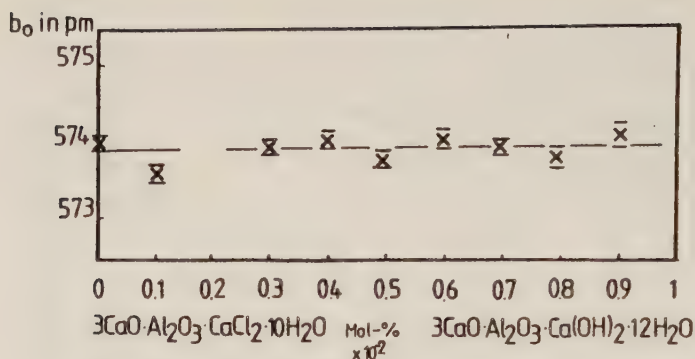


Abb. 24: Verlauf der Gitterkonstante b_0 im System $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O} - 3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ bei 35 % r.F.

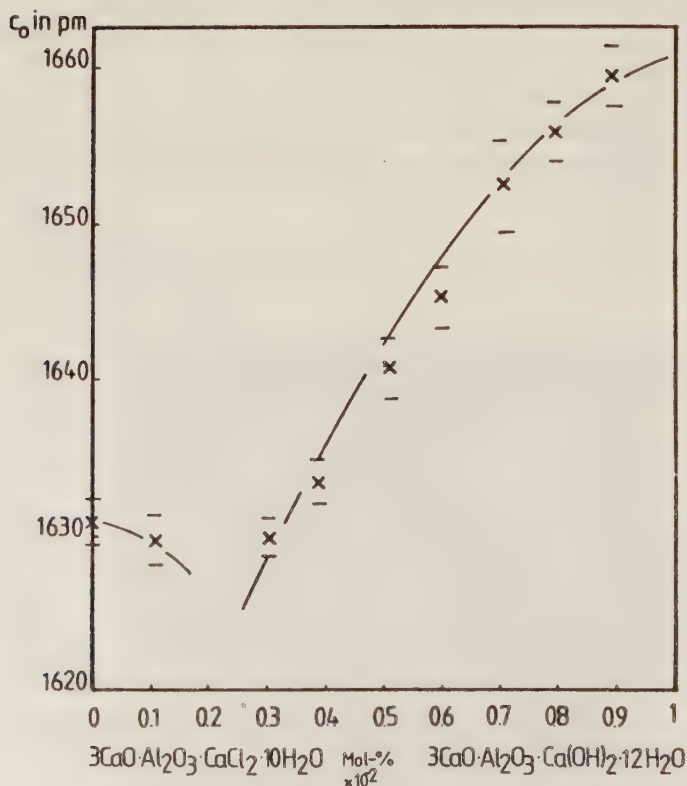
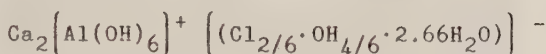


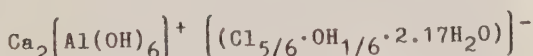
Abb. 25: Verlauf der Gitterkonstante c_0 im System $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O} - 3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ bei 35 % r.F.

Bei Zusammensetzungen der Zwischenschicht, die Bruchteile von 6 aufweisen, treten im System Diskontinuitäten auf.

Der Grenzmischkristall hat folgende Zusammensetzung:



Für die hexagonale Phase der Zusammensetzung



muß geordnete Verteilung der Cl^- -Ionen und der OH^- -Ionen in der Zwischenschicht angenommen werden.

Die monoklinen Mischkristalle gehen beim Verreiben im Mörser monotrop in die rhomboedrische Phase über.

Die Umwandlung monoklin nach hexagonal ist im Fall des Monochlorids enantiotrop. Dies kann sowohl durch Heizmikroskopie als auch Hochtemperaturröntgen sehr gut verfolgt werden.

Der Austausch in der Zwischenschicht läßt sich wie folgt formulieren:



Eine Bevorzugung der hexagonalen Symmetrie ist allerdings auch bei geringfügigem Einbau von CO_3^{2-} in die Zwischenschicht zu beobachten.

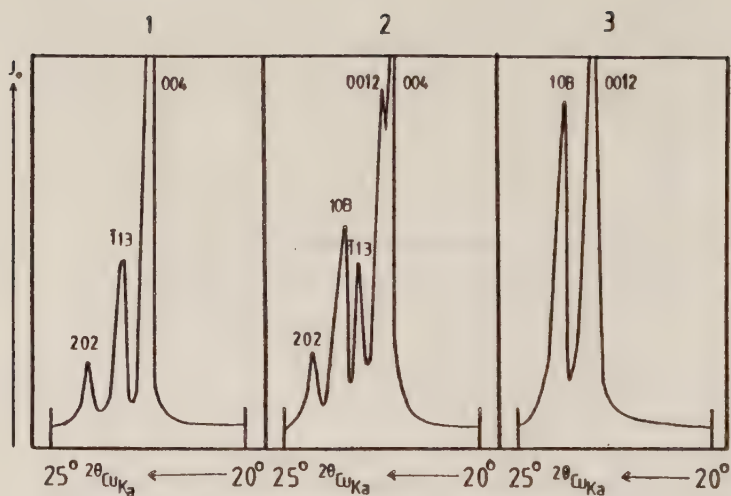


Abb. 26 : 1) Ausschnitt aus dem Röntgendiagramm eines monoklinen Mischkristalls
 2) Ausschnitt aus dem Röntgendiagramm eines Mischkristalls nach leichtem Mörsern (hexagonale und monokline Phase liegen nebeneinander vor)
 3) Ausschnitt aus dem Röntgendiagramm eines Mischkristalls nach längerem Mörsern (es liegt nur noch hexagonale Phase vor)

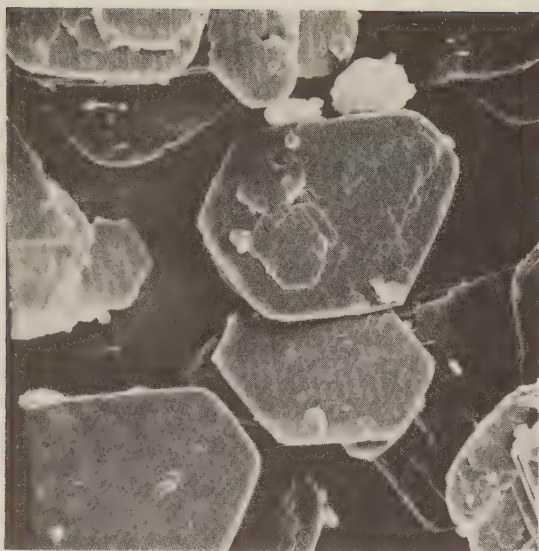


Bild 3 : REM-Aufnahme von C_4AH_{13} , Bildbreite : 250 μ



Bild 4: REM-Aufnahme des hexagonalen Mischkristalls der Zusammensetzung $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 0.83 CaCl_2 \cdot 0.17Ca(OH)_2 \cdot 10.34H_2O$

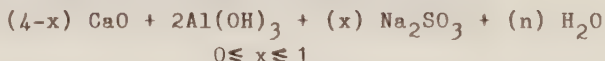
Bildbreite : 25 μ

c) System $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O} - 3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

Nach KELLER(1971) bilden Monosulfit und Monohydroxid Mischkristalle im Bereich von 0.33 Mol-% $\text{SO}_3^{2-}/\text{Al}_2\text{O}_3$ bis 0.85 Mol-% $\text{SO}_3^{2-}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Der Einbau von Carbonat in die Komponenten wurde von FISCHER(1977) untersucht. Im System Monosulfit - Monocarbonat wird die intermediäre Verbindung $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1/2\text{CaSO}_3 \cdot 1/2 \text{CaCO}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ stabil.

Die Stabilisierung von Zementstein durch Sulfitablaugen wird von RAUSCHENFELS (OFFENLEGUNGSSCHRIFT 2600769) beschrieben.

Für eigene Untersuchungen im System $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O} - 3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ wurde auf Einwaagen folgender Stöchiometrie zurückgegriffen :



Nach 5 Monaten Reaktionszeit wurden die Proben in der Glove-Box filtriert und anschließend bei 100 % r.F. röntgenographisch untersucht.

Die im System angesetzte Versuchsreihe ergab, daß mit zunehmendem Einbau von OH^- -Ionen in die Zwischenschicht der Komponente $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ die Schichtdicke von 854 pm auf 843 pm abnimmt. (Abb. 27).

Ab etwa 70 Mol-% C_4AH_{19} liegt eine Mischungslücke im System vor.

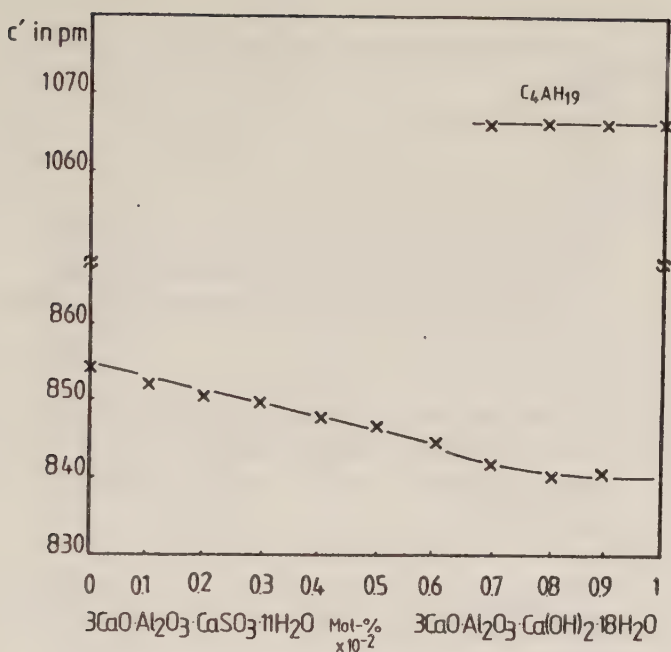
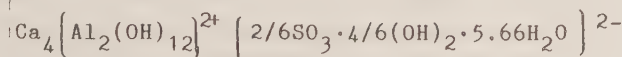


Abb.27: Änderung der Schichtdicke c' der Phasen im System $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaSO_3 \cdot 11H_2O - 3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Ca(OH)_2 \cdot 18H_2O$ bei 100. % r.F.

Wie die in Abb. 28 und Abb. 29 wiedergegebenen Ergebnisse zeigen, nimmt die Gitterkonstante a_o mit zunehmendem Einbau von OH^- -Ionen von 577.6 pm auf 575.9 pm ab. c_o nimmt von 5124 pm auf 5041 pm ab. Der Grenzmischkristall hat die Zusammensetzung:



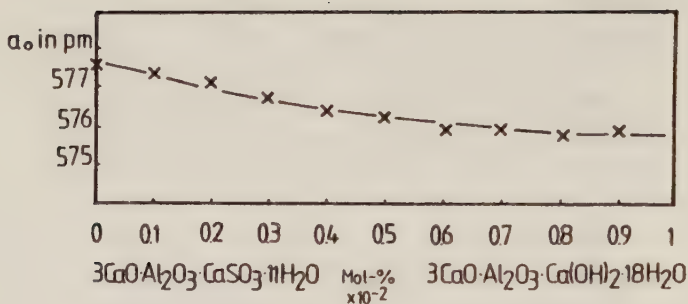


Abb.28: Verlauf der Gitterkonstante a_0 für sulfithaltige Mischkristalle im System $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O} - 3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ bei 100 % r.F.

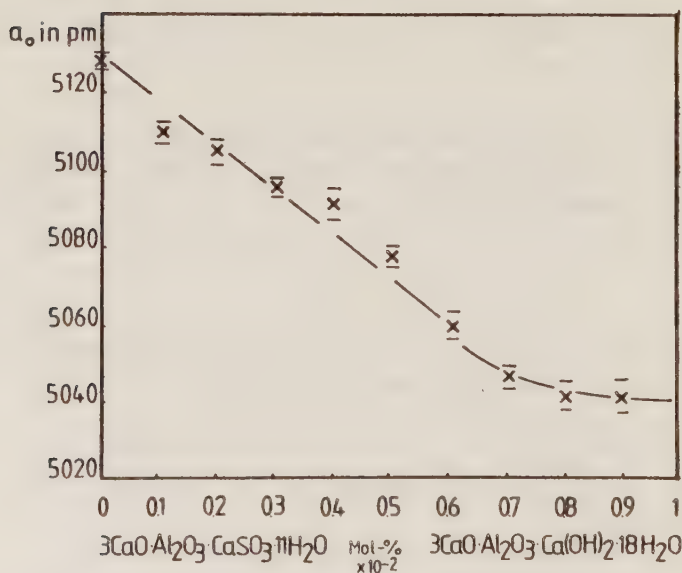


Abb.29: Verlauf der Gitterkonstante c_0 für sulfithaltige Mischkristalle im System $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O} - 3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ bei 100 % r.F.

Die Syntheseprodukte wurden auf 35% r.F. getrocknet und röntgenographisch untersucht. Die sulfithaltigen Mischkristalle zeigen durch die Trocknung keine Änderung der Schichtdicke. C_4AH_{19} dehydratisiert zu C_4AH_{13} .

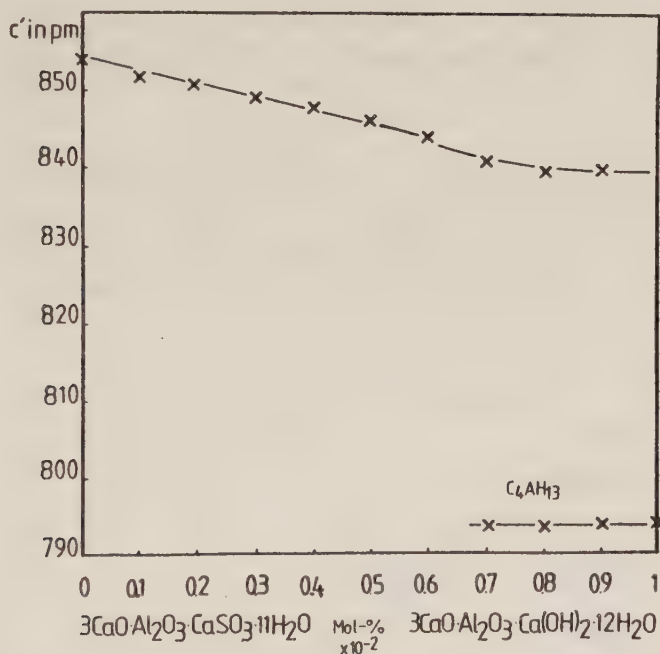


Abb. 30 : Schichtabstände c' der Mischkristalle im System $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaSO_3 \cdot 11H_2O - 3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Ca(OH)_2 \cdot 12H_2O$ bei 35 % r.F.

Die Gitterkonstanten der Mischkristalle nehmen mit zunehmendem Einbau von OH^- -Ionen in die Zwischenschicht linear ab (Abb. 31 und Abb. 32). Da keine Überstrukturlinien beobachtet werden konnten, ist anzunehmen, daß die Anionen in den Mischkristallen die ihnen zur Verfügung stehenden Plätze statistisch besetzen.

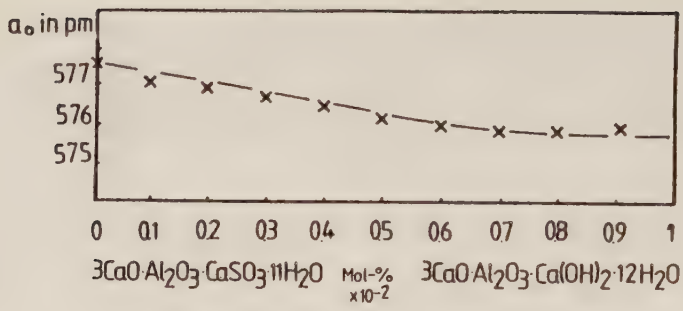


Abb.32: Änderung der Gitterkonstante a_0 der Mischkristalle im System

$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O} - 3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$
bei 35 % r.F.

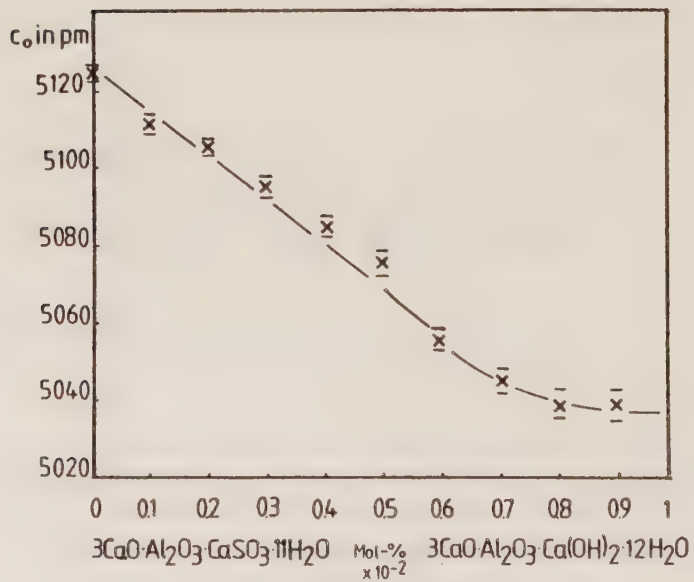


Abb.31: Änderung der Gitterkonstante c_0 der Mischkristalle im System

$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O} - 3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$
bei 35 % r.F.

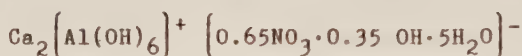
Die Mischkristallbildung der Komponenten Monosulfit und Monohydroxid kann durch folgenden Austausch in der Zwischenschicht beschrieben werden:



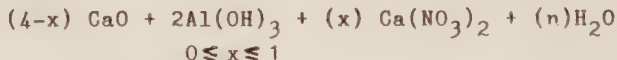
Die Oxydation von SO_3^{2-} zu SO_4^{2-} konnte verhindert werden. Infrarotspectrogramme von Mischkristallen zeigen nur intensitätsschwache Sulfatbanden. Na^+ wird in den Festkörper nicht eingebaut und kann quantitativ mit der Lösung abgetrennt werden. Die Mischungslücke bei 0.33 Mol-% $\text{SO}_3^{2-}/\text{Al}_2\text{O}_3$ wurde von KELLER(1971) ebenfalls beschrieben. Eine Diskontinuität bei 0.83 Mol-% $\text{SO}_3^{2-}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (KELLER(1971)) wurde nicht beobachtet.

d) System $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} - 3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

Die Einwirkung von nitrathaltigen Lösungen auf Beton ist von ZIVICA(1971) ausführlich beschrieben worden. In dieser Untersuchung wird die Nitratkorrosion verschiedener Zemente beschrieben, die durch Kristallisation eines Calciumnitroaluminathydrats verursacht wird. In Baustoffen muß aber mit der Beteiligung von OH^- -Ionen und Carbonationen gerechnet werden. Erste Untersuchungen im System TCAH - Mononitrat führte KELLER(1971) durch. KELLER beschreibt Mischkristallbildung im nitratreichen Teil des Systems bis zu einer Grenzzusammensetzung von



Für eigene Untersuchungen im System TCAH - Mononitrat wurden Ansätze folgender Zusammensetzung eingewogen :



Nach 6 Monaten Reaktionszeit wurden die Proben bei 100 % r.F. röntgenographisch untersucht. Bei 100 % r.F. werden im System mit zunehmendem Einbau von OH^- -Ionen Mischkristalle gebildet. Ab etwa 0.55 Mol-% $\text{NO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ erscheint C_4AH_{19} als zweite Phase neben dem Mischkristall. Bei der Zusammensetzung $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 0.66\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 0.34\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ist das System einphasig. Im nitratarmen Teil liegt dann die Mischungslücke mit Tetracalciumaluminathydrat vor. Trotz unterschiedlicher chemischer Zusammensetzung der Phasen ändert sich die Schichtdicke c' nicht.

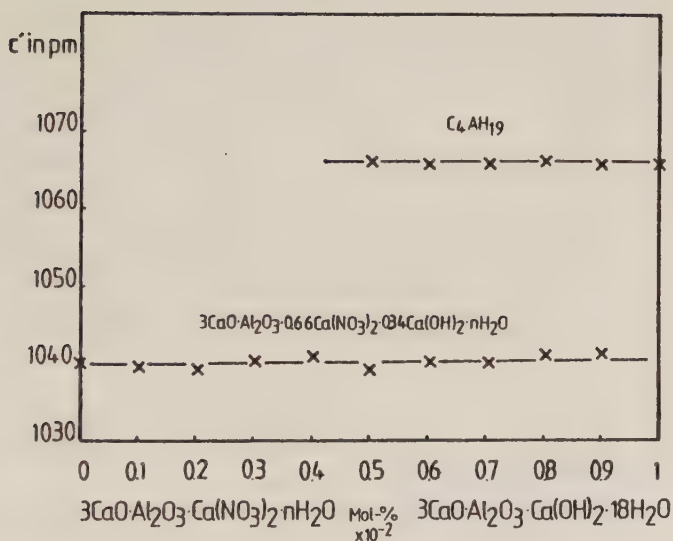


Abb.33: Schichtdicke c' der Verbindungen im System $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} - 3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ bei 100 % r.F.

Die in den Röntgendiagrammen der nitrathaltigen Phasen auftretenden 001-Reflexe von niedrigeren Hydratstufen deuten an, daß die Hydrate bereits bei Raumtemperatur Zwischenschichtwasser abzugeben beginnen.

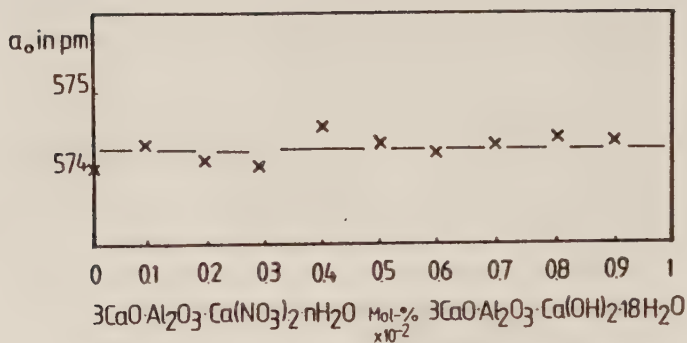


Abb.34: Verlauf der Gitterkonstante a_0 der Verbindungen im System

$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} - 3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$
bei 100 % r.F.

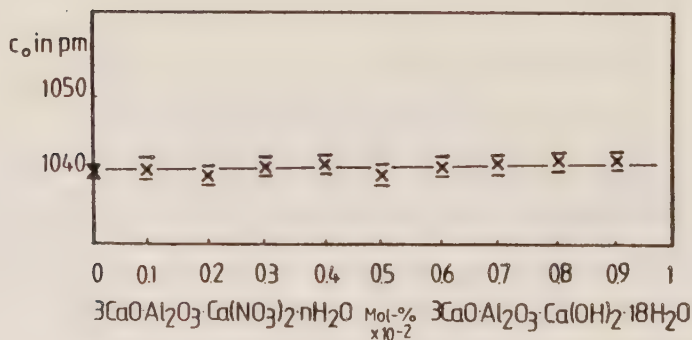


Abb.35: Verlauf der Gitterkonstante c_0 der Verbindungen im System

$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} - 3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$
bei 100 % r.F.

Wie die in Abb. 36 wiedergegebenen Schichtabstände c' zeigen, treten im System bei 35 % r.F. die Phasen $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 0.83 \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 0.17 \text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot 9.7\text{H}_2\text{O}$ und $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 0.65 \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 0.35 \text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ nebeneinander auf. Ab 0.6 Mol-% $\text{NO}_3^-/\text{Al}_2\text{O}_3$ liegen im Bereich der Mischungslücke C_4AH_{13} und $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 0.65 \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 0.35 \text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ nebeneinander vor. $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 0.65 \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 0.35 \text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ kann im System ohne Nebenphasen dargestellt werden.

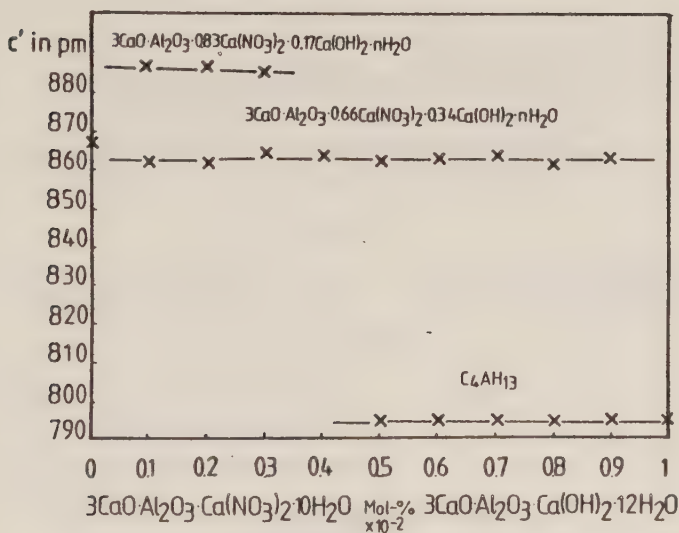


Abb. 36: Schichtabstände c' der Verbindungen im System $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} - 3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ bei 35 % r.F.

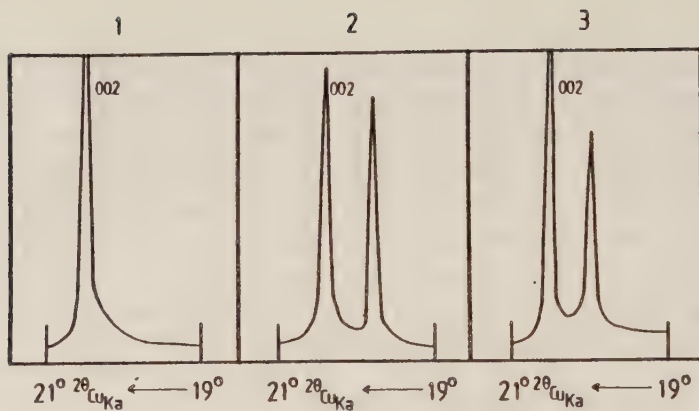
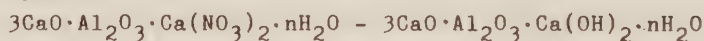


Abb. 37 : Ausschnitte aus Röntgendiagrammen im System



<u>Zusammensetzung</u>	<u>Diagramm 1</u>
1.0 Mol-% $\text{NO}_3^-/\text{Al}_2\text{O}_3$	<u>Phasen</u> $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
0.9 Mol-% $\text{NO}_3^-/\text{Al}_2\text{O}_3$	<u>Diagramm 2</u> $\text{C}_3\text{A} \cdot 0.65\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 0.35\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (Indizierung 002) $\text{C}_3\text{A} \cdot 0.83\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 0.17\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
0.8 Mol-% $\text{NO}_3^-/\text{Al}_2\text{O}_3$	<u>Diagramm 3</u> $\text{C}_3\text{A} \cdot 0.65\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 0.35\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (Indizierung 002) $\text{C}_3\text{A} \cdot 0.83\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 0.17\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

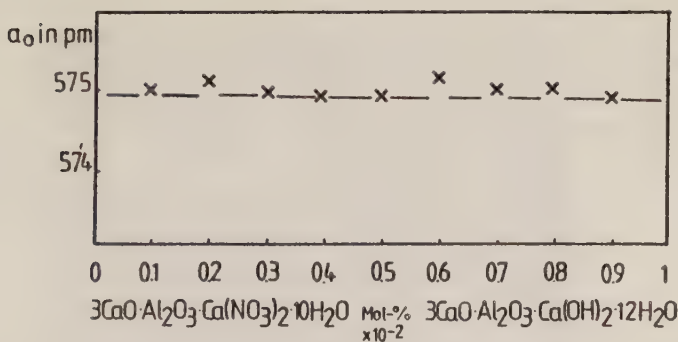


Abb. 38 : Verlauf der Gitterkonstante a_0 der Verbindung $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 0.65\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 0.35\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ im System $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} - 3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ bei 35 % r.F.

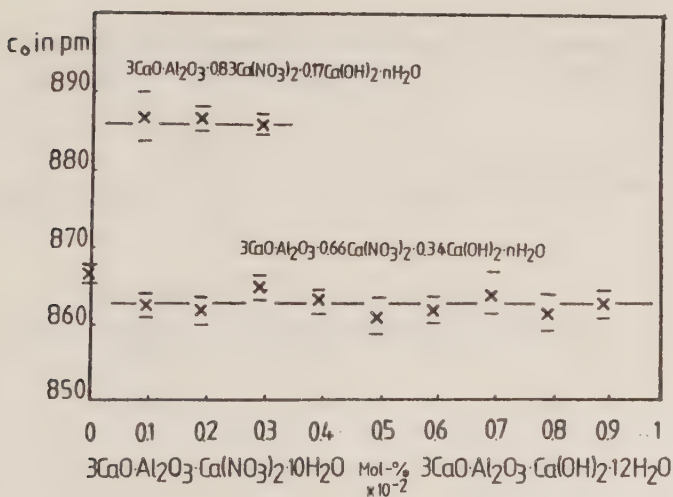
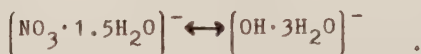
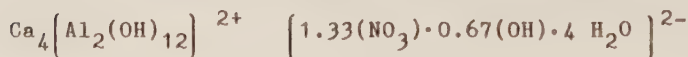


Abb. 39 : Verlauf der Gitterkonstante c_0 der Verbindungen im System $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} - 3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ bei 35 % r.F.

Bei 35 % r.F. treten im System zwei nitrathaltige Verbindungen auf. Die beiden Verbindungen sind untereinander und mit C_4AH_n unmischbar. Der Austausch der Anionen in der Zwischenschicht kann wie folgt formuliert werden :



Im System treten folgende nitrathaltige Verbindungen auf :



Tab. 2 : Zusammensetzungen der nitrathaltigen Verbindungen



Vergleich der Zwischenschichten von
 $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 0.66Ca(NO_3)_2 \cdot 0.34Ca(OH)_2 \cdot nH_2O$

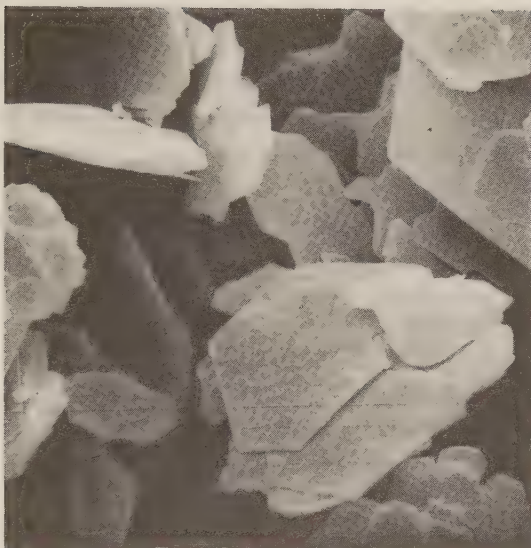
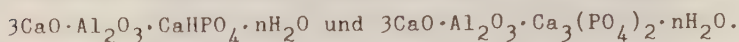


Bild 5 : REM-Aufnahme von Mischkristallen im System
 $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} - 3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$
 Bildbreite : 100 μ

e) System $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ - Einbau von PO_4^{3-} ,
 HPO_4^{2-} , H_2PO_4^-

Über den Einbau von Phosphationen in die Zwischenschicht der Calciumaluminathydrate liegen wenig Literaturdaten vor.

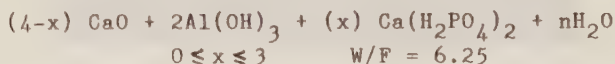
HENNING(1968) vermutet die Existenz der Verbindungen



KELLER(1971) erwähnt phosphathaltige Calciumaluminathydrate, vermutet aber, daß die Verbindungen nach sehr kurzer Zeit zerfallen.

1. Einbau von $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ in TCAH

Für eigene Untersuchungen im System wurden Ansätze nachfolgender Stöchiometrie eingewogen :



Nach der Reaktionszeit von 6 Monaten wurden die Proben abfiltriert und untersucht.

Unter den gewählten Versuchsbedingungen werden Calciumaluminatphosphathydrate nicht gebildet. Es treten folgende Verbindungen auf :

1. Tetracalciumaluminathydrat
2. Hydrogranat
3. Bayerit - Böhmit
4. Hydroxylapatit
5. Brushit

Die Stabilitätsbereiche der Verbindungen sind durch Untersuchung der Reaktionspartner sehr gut gegeneinander abzugrenzen.

a) Calciumaluminathydrat

Halbquantitative röntgenographische Untersuchungen ergeben, daß die Menge des metastabilen laminaren Calciumaluminathydrats bei zunehmendem Angebot an Dihydrogenphosphat deutlich abnimmt. Die stabile Phase Hydrogranat wird in immer größerer Menge gebildet. In beide Calciumaluminathydrate wird kein Phosphat eingebaut.

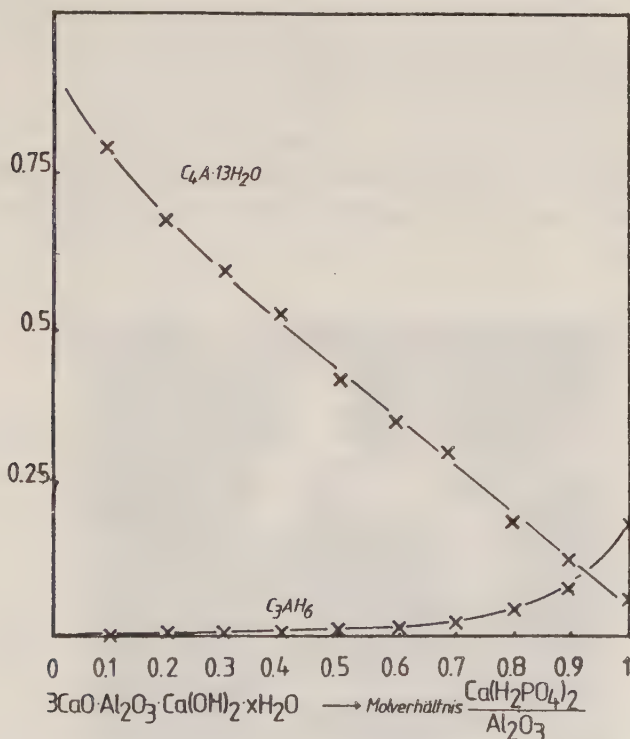


Abb.40 : Halbquantitative Abschätzung des Mengenverhältnisses an Calciumaluminathydrat, gemessen am Intensitätsverhältnis $X = \frac{I(006) \text{ C}_4\text{AH}}{I(hkl) \text{ Begl.-phase}}$ (normiert auf 1)

C_4AH_{13} (ohne Phosphat)

$a_o = 575 \pm 1 \text{ pm}$

$c_o = 9529 \pm 2 \text{ pm}$

C_4AH_{13} (mit Phosphatangebot)

$a_o = 575 \pm 1 \text{ pm}$

$c_o = 9529 \pm 2 \text{ pm}$

C_3AH_6 (ohne Phosphat)

$a_o = 1257 \text{ pm}$

C_3AH_6 (mit Phosphatangebot)

$a_o = 1257 \text{ pm}$

Tab. 3 : Vergleich der Gitterkonstanten von TCAH und Hydrogranat im Phosphatfreien Medium und bei Phosphatangebot

Im phosphathaltigen Medium ist die Tracht der Hydrogranate der Deltoidikositetetraeder. Im phosphatfreien Medium wird der Rhombendodekaeder gebildet.



Bild 6 :REM -Aufnahme von Hydrogranat
Bildbreite : 20 μ

b) Brushit und Apatit

Die Dihydrogenphosphationen reagieren im stark alkalischen Medium zu PO_4^{3-} und HPO_4^{2-} -Ionen. Es bilden sich dann Calciumphosphate.



Unter stark alkalischen Bedingungen wird als Phosphat-träger Hydroxylapatit gebildet, bei etwas geringerem pH-Wert kommt es zur Bildung von Brushit ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Die Bildung von Aluminiumphosphaten findet nicht statt, da der pH-Wert noch zu hoch liegt.

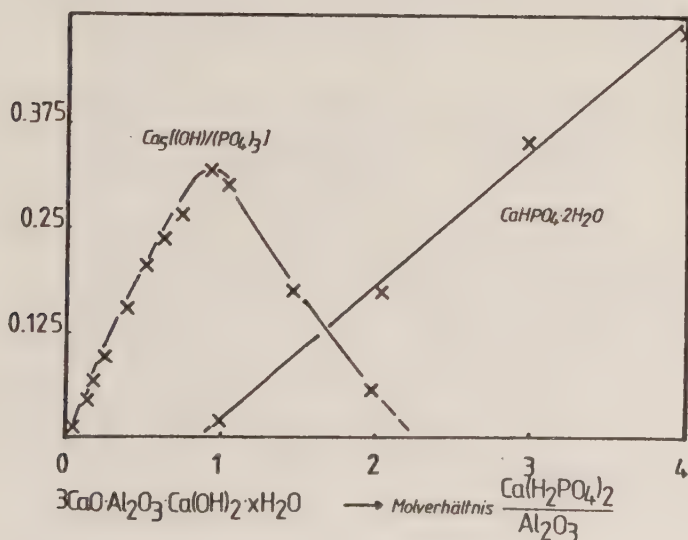


Abb. 41: Halbquant. Abschätzung des Mengenverhältnisses von Brushit und Apatit gemessen am Intensitätsverhältnis $X = \frac{I(001) \text{ C}_4\text{AH}}{I(hkl) \text{ Begleitphase}}$ (normiert auf 1)

Durch die Bildung der Calciumphosphate ist es nicht möglich, den bereitgestellten Aluminatanteil quantitativ in die Bodenkörper einzubauen. Ein Teil des $\text{Al}(\text{OH})_3$ nimmt als Restbestand nicht an der Reaktion teil.

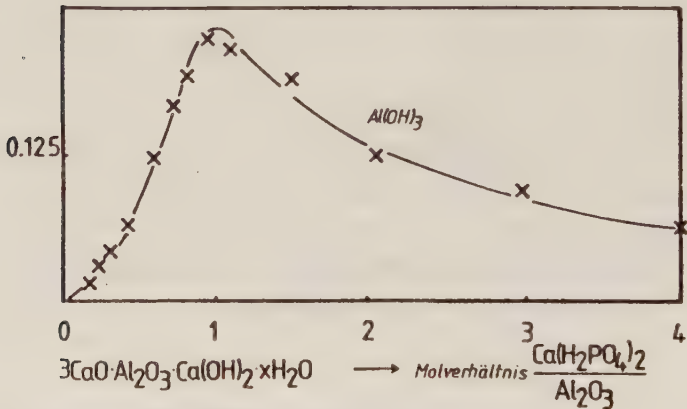


Abb.42: Halbquantitative Abschätzung des Mengenverhältnisses an Bayerit, gemessen am Intensitätsverhältnis $X = \frac{I(001) \text{ C}_4\text{AH}_x}{I(hkl) \text{ Bayerit}}$ (normiert auf 1)

Da C_4AH_x als entscheidende Phase für die Bindung von Aluminium mit zunehmendem Phosphatangebot abnimmt, muß die Menge des Bayerits zunehmen. Bei weiter ansteigendem Phosphatangebot wird die Menge an Bayerit wieder abnehmen, da die von der Einwaage her zur Verfügung gestellte Menge ebenfalls abnimmt, und Hydrogranat als aluminiumhaltige Phase in stark zunehmendem Maß gebildet wird.

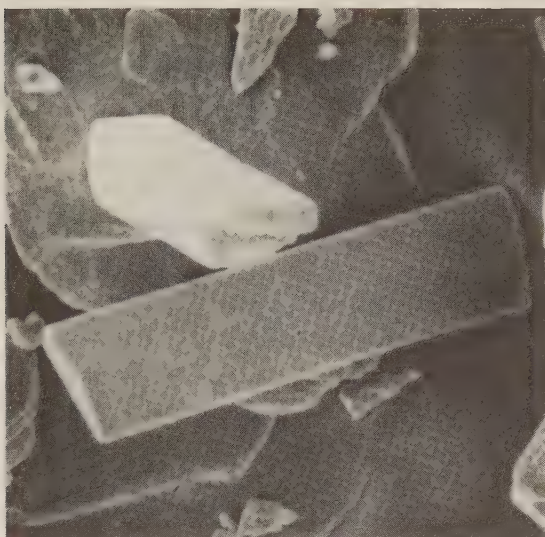
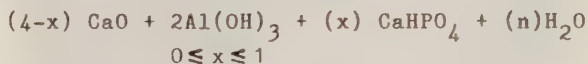


Bild 7: REM -Aufnahme von Brushitkristallen
Bildbreite : 20 μ

2. Einbau von CaHPO_4 in TCAH

Für eigene Ansätze im System $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaHPO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ wurden Ansätze folgender Zusammensetzung eingewogen :



Nach der Reaktionszeit von 6 Monaten wurden die Proben abfiltriert und untersucht.

Unter den gewählten Bedingungen wird im System kein phosphathaltiges Calciumaluminathydrat gebildet. Die von HENNING(1968) postulierte Verbindung $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaHPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ konnte nicht beobachtet werden.

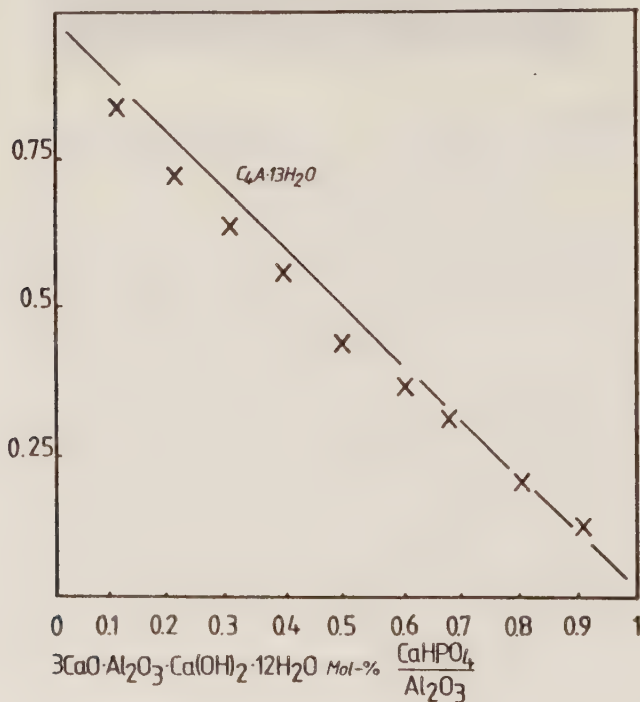


Abb. 43: Mengenverhältnisse (halbquantitativ) gemessen
am Intensitätsverhältnis $X = \frac{I(001) \text{ C}_4\text{AH}_x}{I(hkl) \text{ Begl.-phase}}$

(normiert auf 1)

Mit steigendem Angebot an Hydrogenphosphat nimmt die gebildete Menge von C_4AH_x kontinuierlich ab. Hydrogenphosphat wird in $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ gebunden. Der pH-Wert der Lösung fällt mit zunehmendem Brushitgehalt des Bodenkörpers. Hydrogranat tritt im System nicht auf.

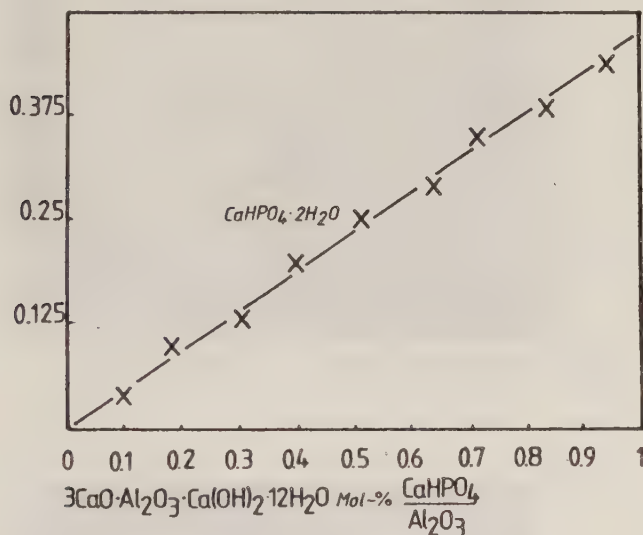


Abb. 44 : Mengenangabe von Brushit, gemessen am Intensitätsverhältnis $X = \frac{I(001) C_4AH_x}{I(hkl) \text{ Begl.-phase}}$
(normiert auf 1)



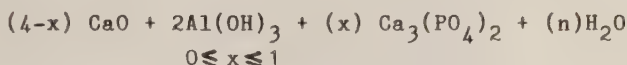
Bild 8 : REM-Aufnahme von Brushitkristallen
auf C_4AH_x -Kristall
Bildbreite 100 μ



Bild 9 : REM-Aufnahme von Brushit- und C_4AH_x -Kristallen
Bildbreite : 50 μ

3. Einbau von $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ in TCAH

Für Untersuchungen in diesem System wurden Einwaagen der Zusammensetzung



gewählt. Die Reaktionszeit betrug 6 Monate.

Ein Calciumaluminathydrat, dessen Zwischenschicht mit PO_4^{3-} abgesättigt ist, konnte nicht dargestellt werden.

Mit steigendem Angebot von $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ nimmt die gebildete Menge von C_4AH_x ab und die Menge an Hydrogranat zu. Die vorherrschende Tracht von C_3AH_6 ist der Deltoid-ikositetraeder.

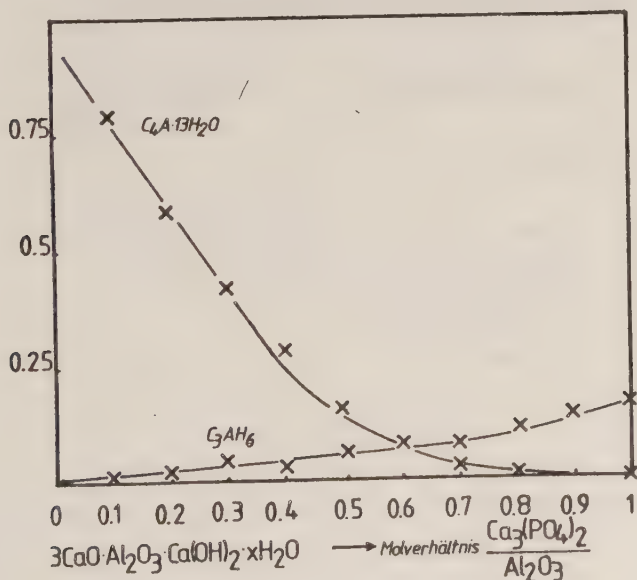


Abb.45: Halbquant. Abschätzung des Mengenverhältnisses von C_4AH_{13} und Hydrogranat, gemessen am Intensitätsverhältnis $X = \frac{I(001) \text{ C}_4\text{AH}_{13}}{I(hkl) \text{ Begl.-phase}}$

(normiert auf 1)

Die Bildung des Phosphatträgerminerals Hydroxylapatit läßt sich durch nachfolgende Reaktionsgleichung beschreiben :

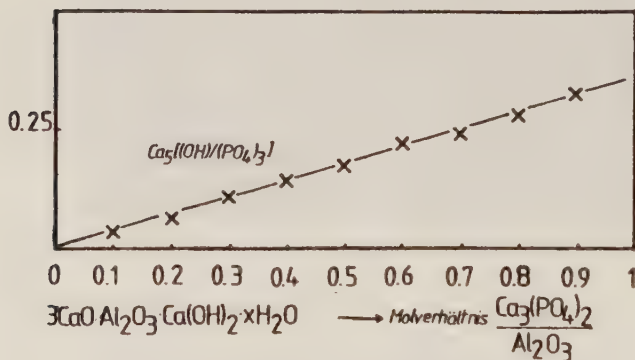
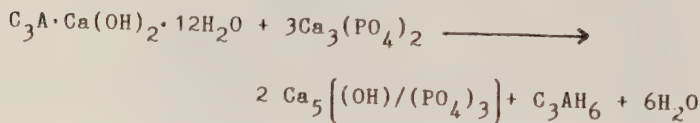


Abb.46: Halbquantitative Abschätzung der Apatitmenge gemessen am Intensitätsverhältnis

$$x = \frac{I(001)}{I(hkl)} \cdot \frac{\text{C}_4\text{AH}_x}{\text{Apatit}}$$

(normiert auf 1)



Bild10: REM-Photo, Hydrogranat und mikrokristalliner
Hydroxylapatit
Bildbreite : 50 μ

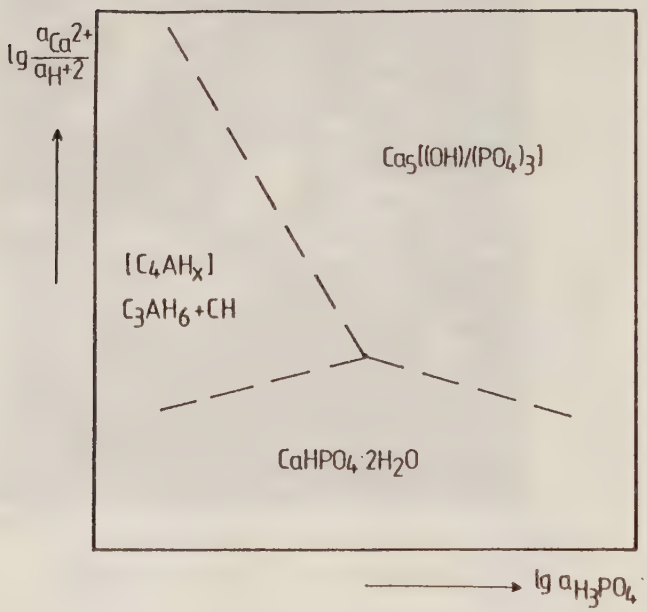


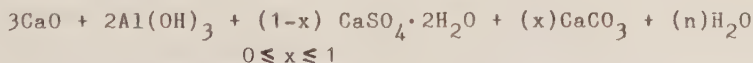
Abb. 47 : Schematische Darstellung eines Teils des
Garrel-Diagramms des Systems
 $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{H}_2\text{O}$

Die thermodynamische Stabilität der im System $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{H}_2\text{O}$ dargestellten Verbindungen sollte in Abb. 47 zusammengefasst werden. Die Aktivität von $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ wurde vernachlässigt.

2. Mischkristallbildung zwischen quaternären Calciumaluminathydroxisalzen

a) System $C_3A \cdot CaSO_4 \cdot nH_2O - C_3A \cdot CaCO_3 \cdot nH_2O$

Von besonderer Bedeutung für das Abbindeverhalten und die Salzkorrosion der Portlandzemente und Tonerdezemente ist das System Monosulfat - Monocarbonat. Eine zusammenfassende Untersuchung dieses Systems liegt noch nicht vor, LEA(1970) vermutet jedoch mögliche Mischkristallbildung der Zusammensetzung $C_3A \cdot (x)Ca(OH)_2 \cdot (y)CaCO_3 \cdot (1-x-y)CaSO_4 \cdot aq$. Diese Hypothese wurde durch keine Experimente unterstützt. ROBERTS(1968) beschreibt das Auftreten von Monosulfat neben Monocarbonat und Halbcarbonat. Bei hohen Sulfatangebot kann zu diesen laminaren Phasen Sulfatettringit noch hinzutreten. Schwache Basisreflexe bei 8.3 - 8.5 Å ordnet er möglichen Mischkristallen, die Sulfat- und Carbonatgruppen in der Zwischenschicht enthalten, zu. Definierte Mischkristalle konnte er jedoch nicht beobachten. Durch eigene Untersuchungen sollte der Bereich der Mischkristallbildung genau festgelegt werden, sowie eine Beschreibung der auftretenden Phasen gegeben werden. Es wurde eine Syntheseriehe folgender Stöchiometrie eingewogen :



Nachdem die Proben mehrere Monate reagiert hatten, wurden sie filtriert und sofort bei 100 % r.F. geröntgt. Bei allen untersuchten Verhältnissen CO_3^{2-}/SO_4^{2-} enthalten die Bodenkörper stets die Komponenten $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaSO_4 \cdot nH_2O$ und $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaCO_3 \cdot nH_2O$ nebeneinander. Als weitere Phase ist Halbcarbonat im System in geringen Mengen vorhanden.

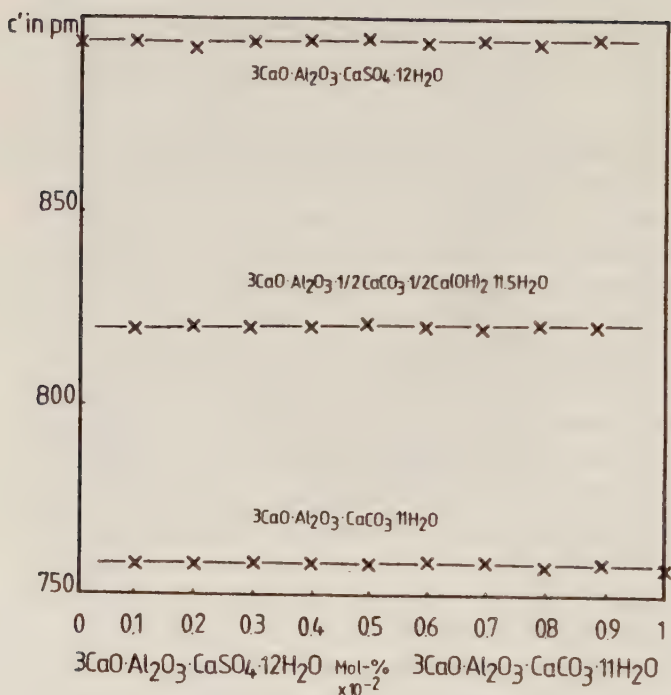
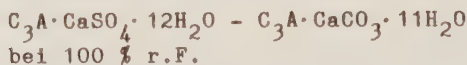


Abb.48 : Verlauf der Schichtdicken c' der Verbindungen
im System



Die Schichtdicken der Komponenten des Systems
ändern sich bei allen Verhältnissen $\text{CO}_3^{2-}/\text{Al}_2\text{O}_3$
nicht.

Halbcarbonat hat konstante Schichtdicke c' von 820 pm.
Das System ist durch eine ausgedehnte Mischungslücke
charakterisiert, die den gesamten Konzentrationsbereich
umfasst. Bei Raumtemperatur ist im System die Phase
Halbcarbonat neben den Komponenten des Systems stabil.

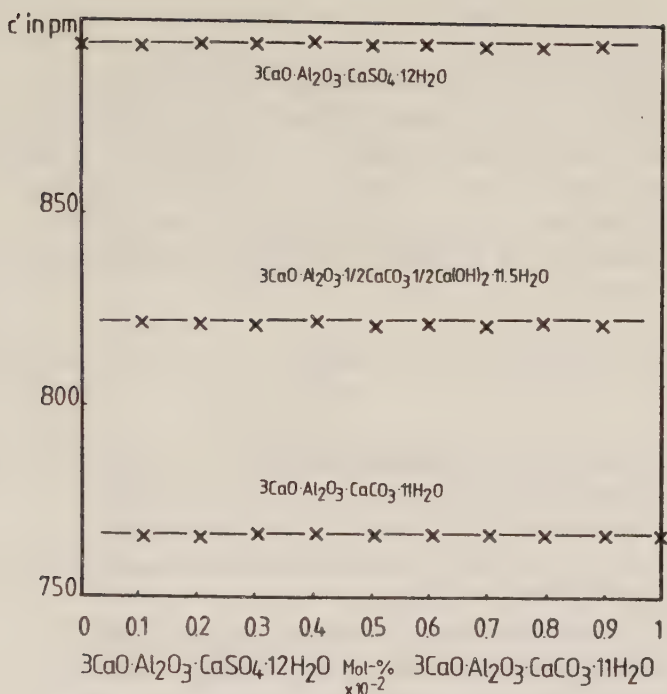
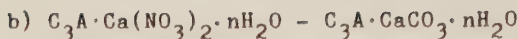


Abb.49 : Verlauf der Schichtdicken c' der Verbindungen
im System
 $\text{C}_3\text{A} \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O} - \text{C}_3\text{A} \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$
bei 35 % r.F.

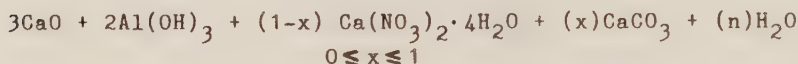
Nach Trocknung der Proben auf 35 % r.F. kann im System keine Änderung der Schichtdicken c' festgestellt werden. Ein Austausch von



in der Zwischenschicht der Calciumaluminathydrate ist nicht möglich.



Durch die besondere Bedeutung, die NO_3^- und CO_3^{2-} -Ionen bei der Einwirkung von Salzlösungen auf Beton haben, erlangen Mischkristalle im System Mononitrat - Monocarbonat große Wichtigkeit. Literaturdaten für dieses System existieren nicht. Für eigene Untersuchungen wurden Ansätze folgender Zusammensetzung eingewogen :



Die Proben wurden nach 12 Wochen Reaktionszeit abfiltriert und untersucht.

Mit zunehmendem CO_3^{2-} -Gehalt nimmt der mengenmäßige Anteil an $C_3A \cdot Ca(NO_3)_2 \cdot nH_2O$ ab, und es erscheinen die Basisreflexe der Verbindung

$3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 0.33Ca(NO_3)_2 \cdot 0.66CaCO_3 \cdot nH_2O$. Bei einem Molverhältnis von $0.33 NO_3^- / CO_3^{2-}$ liegt die Verbindung in reiner Form vor. Bei weiter steigendem CO_3^{2-} -Gehalt erscheinen neben den Reflexen von $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 0.33Ca(NO_3)_2 \cdot 0.66CaCO_3 \cdot nH_2O$ die Reflexe von Monocarbonat.

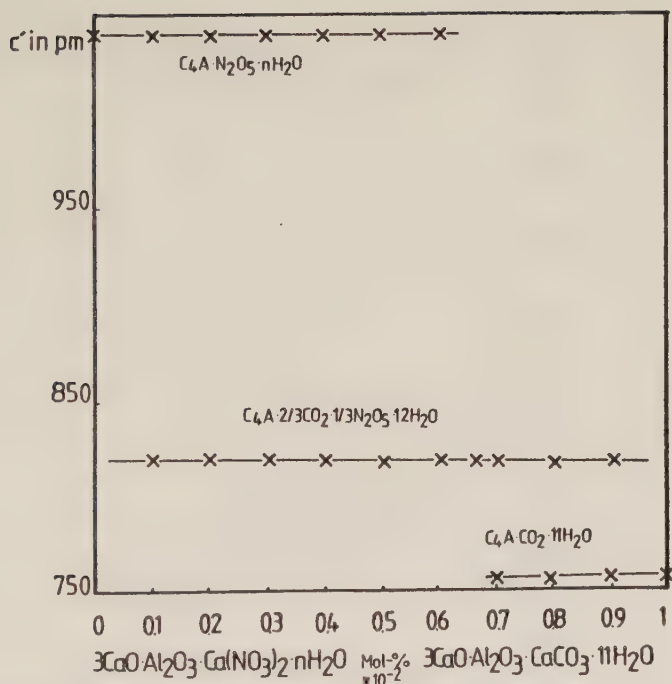


Abb. 50 : Verlauf der Schichtdicken c' der Verbindungen
im System

$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} - 3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$
bei 100 % r.F.

Die intermediäre Phase, die sowohl Carbonat- als auch Nitrationen in die Zwischenschicht einbaut, weist monokline Symmetrie auf. Bei allen Verhältnissen $(\text{NO}_3)_2^-/\text{CO}_3^{2-}$ sind die Komponenten des Systems untereinander und mit $\text{C}_4\text{A} \cdot 2/3\text{CO}_2 \cdot 1/3\text{N}_2\text{O}_5 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ nicht mischbar. Die berechneten Gitterkonstanten bleiben deshalb im Rahmen der Fehlergrenzen konstant.

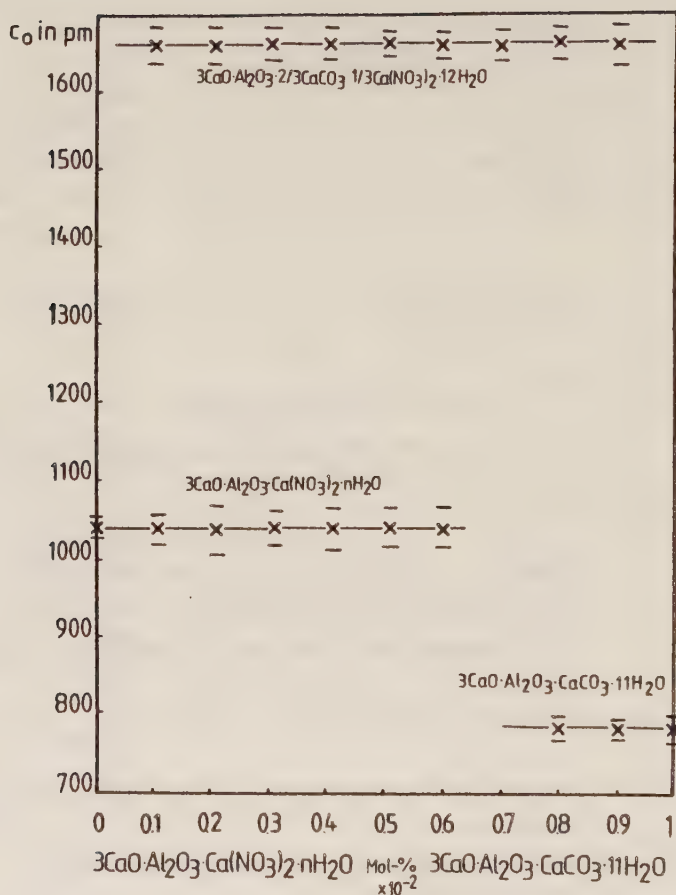


Abb. 51: Änderung der Gitterkonstante c_0 der Verbindungen im System

$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} - 3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$
bei 100 % r.F.

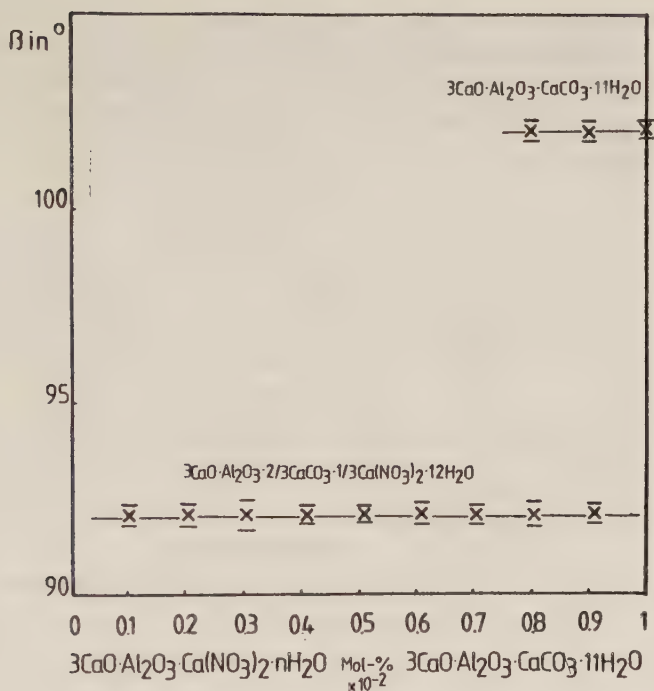


Abb. 52 : Verlauf des monoklinen Winkels β von Monocarbonat und $\text{C}_4\text{A} \cdot 2/3\text{CO}_2 \cdot 1/3\text{H}_2\text{O}_5 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ im System $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} - 3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ bei 100 % r.F.

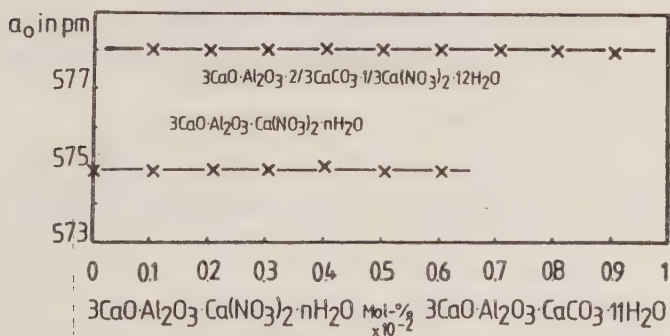


Abb. 53: Verlauf der Gitterkonstante a_0 der Verbindungen im System $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} - 3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ bei 100 % r.F.

Nach Trocknung auf 35 % r.F. zeigt sich der in Abb. 54 dargestellte Phasenbestand. $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ und $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2/3\text{CaCO}_3 \cdot 1/3\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ entwässern nicht. $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ dehydratisiert zu $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9-10\text{H}_2\text{O}$.

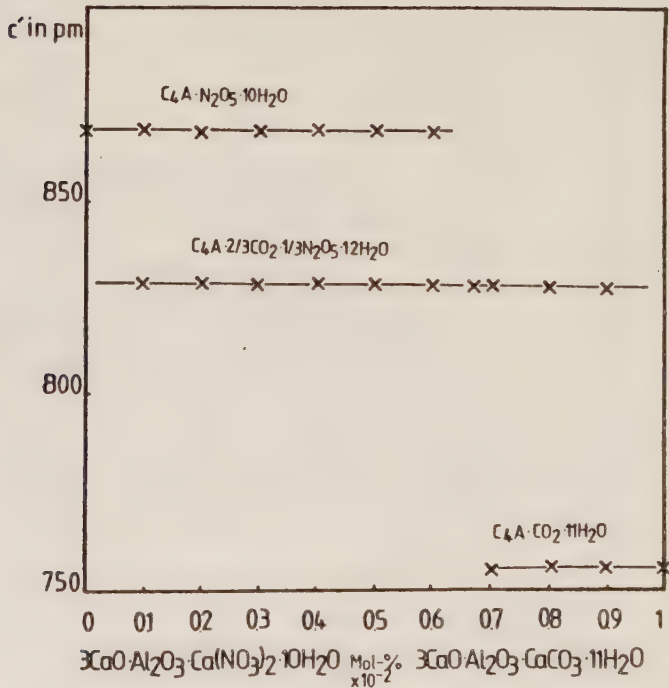


Abb. 54 : Schichtdicke c' der Verbindungen im System $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O} - 3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ bei 35 % r.F.

Die Verbindung $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2/3\text{CaCO}_3 \cdot 1/3\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ kristallisiert in einer Zweischichtstruktur mit folgenden Gitterkonstanten :

$$a_o = 1101 \text{ pm}$$

$$b_o = 578 \text{ pm}$$

$$c_o = 1660 \text{ pm}$$

$$\beta = 92.07^\circ$$

$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2/3\text{CaCO}_3 \cdot 1/3\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ist mit Mononitrat und Monocarbonat nicht mischbar.

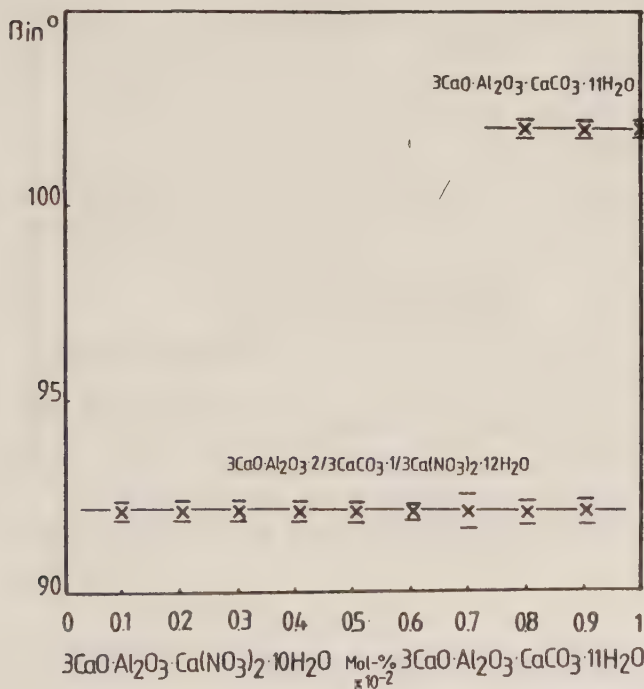


Abb. 55: Änderung des monoklinen Winkels β der Verbindungen im System

$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O} - 3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$
bei 35 % r.F.

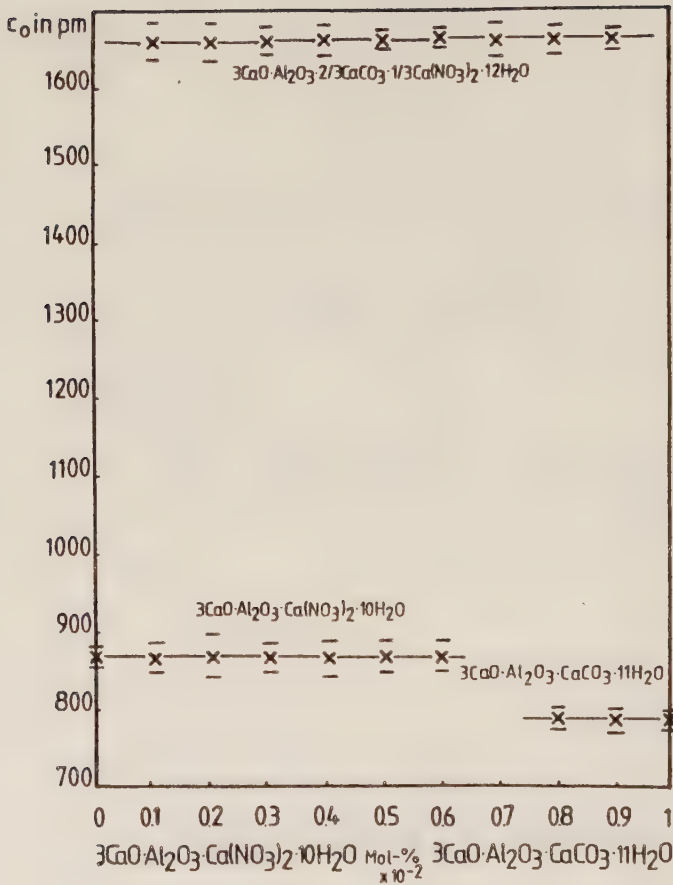


Abb. 56: Verlauf der Gitterkonstante c_0 der Verbindungen im System

$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O} - 3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$
bei 35 % r.F.

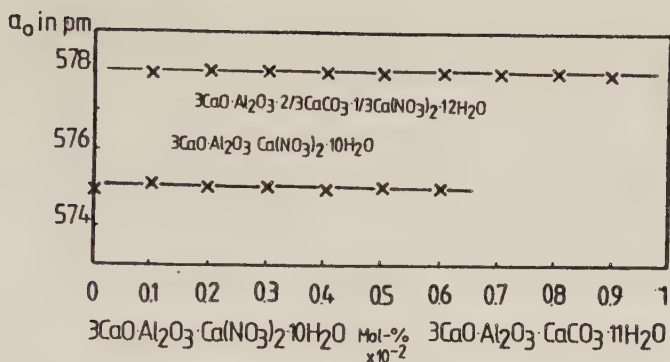
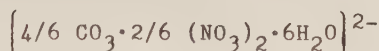


Abb. 57 : Verlauf der Gitterkonstante a_0 der Verbindungen im System

$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O} - 3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$
bei 35 % r.F.

Die Zwischenschicht der intermediären Verbindung kann in struktureller Schreibweise durch

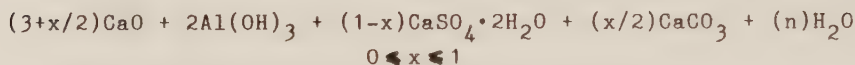


beschrieben werden.

Die Verteilung der Anionen in der Zwischenschicht kann nur mit Hilfe einer genauen Strukturbestimmung geklärt werden.

c) System $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O} - 3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1/2\text{CaCO}_3 \cdot 1/2\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

Zur Aufklärung der Phasenbeziehungen im System wurde eine Versuchsreihe folgender Stöchiometrie angesetzt:



Die Reaktionszeit der Proben betrug 3 Monate.

Wie die in Abb. 58 wiedergegebenen Ergebnisse zeigen, treten im System Mischkristalle der Reihe Monosulfat-Monohydroxid neben Halbcarbonat auf. Die Schichtdicke c' von Halbcarbonat ändert sich nicht. Die Schichtdicke der sulfathaltigen Mischkristalle nimmt mit zunehmendem Ersatz von SO_4^{2-} durch $2(\text{OH})^-$ linear ab. Als Grenzmischkristall wird Halbsulfat gebildet. Mischkristalle, die CO_3^{2-} , SO_4^{2-} und OH^- in die Zwischenschicht einbauen, können im System nicht synthetisiert werden.

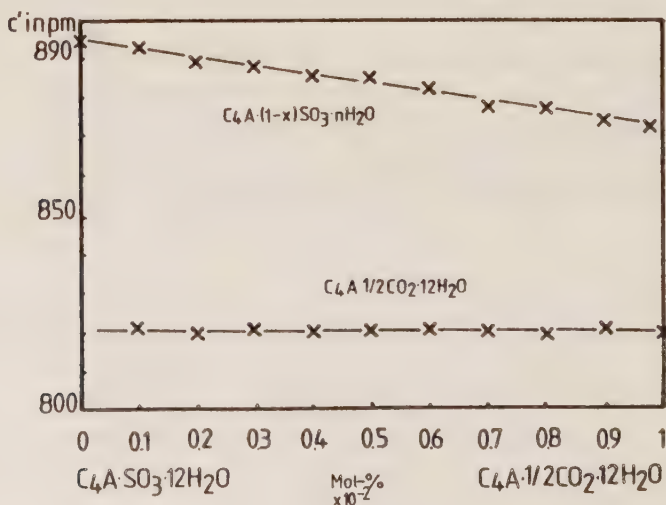


Abb. 58 : Schichtabstände c' der Verbindungen im System

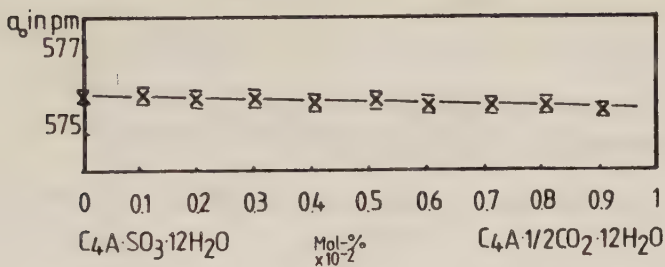


Abb.59 : Verlauf der Gitterkonstante a_0 der sulfathaltigen Mischkristalle im System

$\text{C}_3\text{A} \cdot \text{CaSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O} - \text{C}_3\text{A} \cdot 1/2\text{CaCO}_3 \cdot 1/2\text{Ca(OH)}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
bei 35 % r.F.

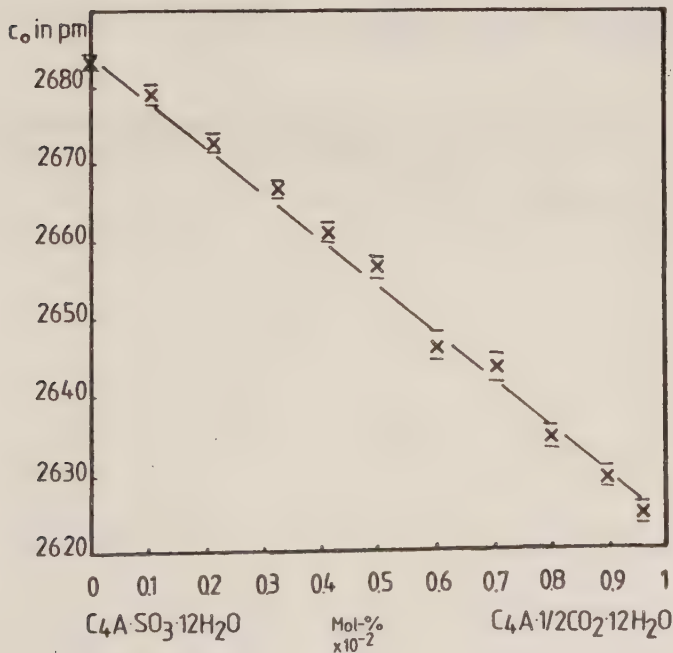
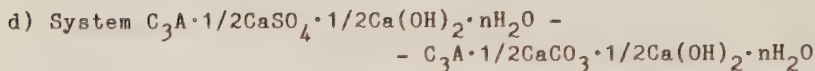
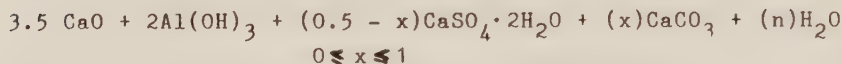


Abb.60 : Verlauf der Gitterkonstante c_0 der sulfathaltigen Mischkristalle im System

$\text{C}_3\text{A} \cdot \text{CaSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O} - \text{C}_3\text{A} \cdot 1/2\text{CaCO}_3 \cdot 1/2\text{Ca(OH)}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
bei 35 % r.F.



Zur Aufklärung der Phasenbeziehungen im System wurden Versuchsreihen folgender Stöchiometrie angesetzt :

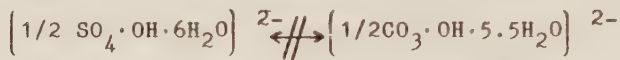


Die Reaktionszeit der Proben betrug 3 Monate.

Das System ist durch eine Mischungslücke charakterisiert, die den gesamten Konzentrationsbereich umfasst.

Die Schichtabstände c' und die Gitterkonstanten der Komponenten des Systems bleiben unverändert.

Im System ist der gegenseitige Ersatz der Zwischenschichtionen nicht möglich .



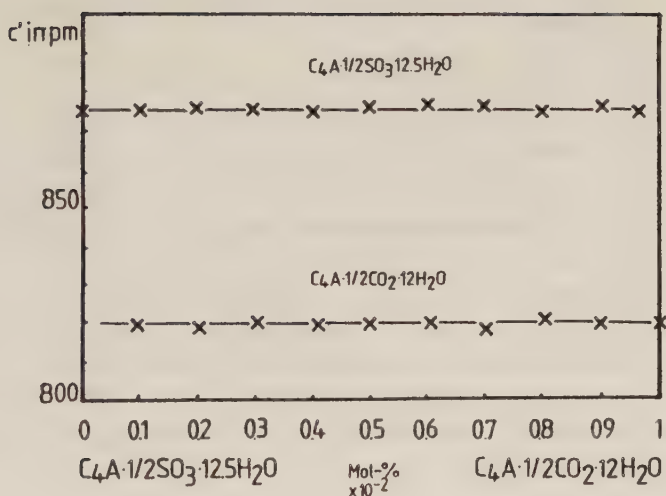


Abb.61 : Schichtabstände c' der Verbindungen im System
 $C_3A \cdot 1/2 CaSO_4 \cdot 1/2 Ca(OH)_2 \cdot nH_2O -$
 $- C_3A \cdot 1/2 CaCO_3 \cdot 1/2 Ca(OH)_2 \cdot nH_2O$
 bei 35 % r.F.

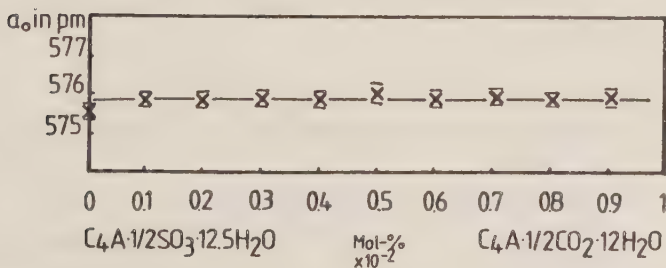


Abb.62: Verlauf der Gitterkonstante a_0 von Halbsulfat
 im System
 $C_3A \cdot 1/2 CaSO_4 \cdot 1/2 Ca(OH)_2 \cdot nH_2O -$
 $- C_3A \cdot 1/2 CaCO_3 \cdot 1/2 Ca(OH)_2 \cdot nH_2O$
 bei 35 % r.F.

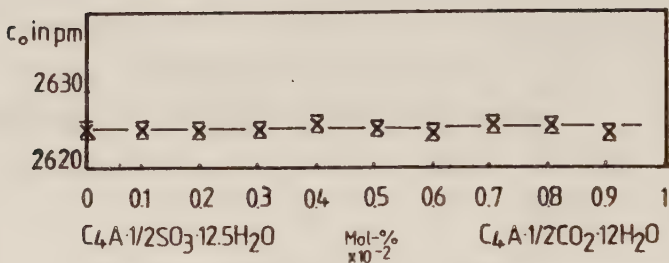
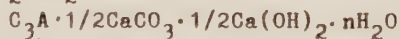


Abb.63 : Verlauf der Gitterkonstante c_0 von Halbsulfat im System



bei 35 % r.F.

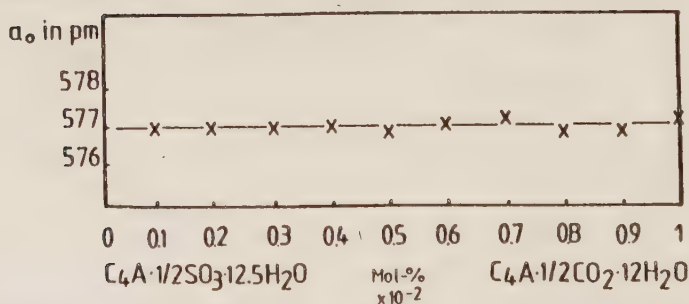
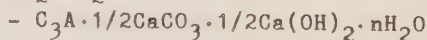


Abb.64 : Verlauf der Gitterkonstante a_0 von Halbcarbonat im System



bei 35 % r.F.

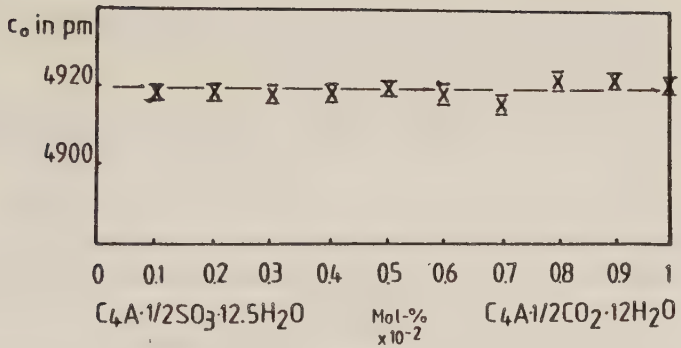
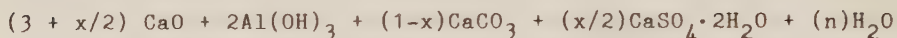


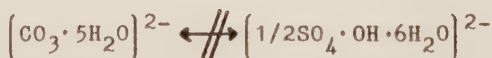
Abb.65 : Verlauf der Gitterkonstante c_0 von Halbcarbonat
im System $C_3A \cdot 1/2CaSO_4 \cdot 1/2Ca(OH)_2 \cdot nH_2O$ -
 $C_3A \cdot 1/2CaCO_3 \cdot 1/2Ca(OH)_2 \cdot nH_2O$
bei 35 % r.F.

e) System $C_3A \cdot 1/2CaSO_4 \cdot 1/2Ca(OH)_2 \cdot nH_2O - C_3A \cdot CaCO_3 \cdot nH_2O$

Im System wurde eine Versuchsreihe folgender
Stöchiometrie angesetzt :



Die Reaktionszeit betrug 3 Monate. Zwischen beiden Komponenten des Systems werden keine Mischkristalle gebildet. Wie die in Abb. 66 wiedergegebenen Ergebnisse zeigen, treten im CO_3^{2-} -reichen Teil des Systems ab 0.5 Mol-% CO_3^{2-}/Al_2O_3 die Phasen Halbcarbonat, Monocarbonat und Mischkristalle der Reihe Monosulfat - Monohydroxid auf. Bei geringeren Carbonatgehalten ist Monocarbonat im System nicht mehr stabil. Sulfat wird im System in Mischkristalle der Reihe Monosulfat - Monohydroxid eingebaut. Mit zunehmender Konzentration von CO_3^{2-} werden immer sulfatreichere Mischkristalle gebildet. Der Ersatz der Zwischenschichtionen der Komponenten des Systems ist nicht möglich.



Halbcarbonat ist im gesamten System stabil. Die Schichtdicken von Halbcarbonat und Monocarbonat bleiben innerhalb der Fehlergrenzen der Gitterkonstantenbestimmung unverändert.

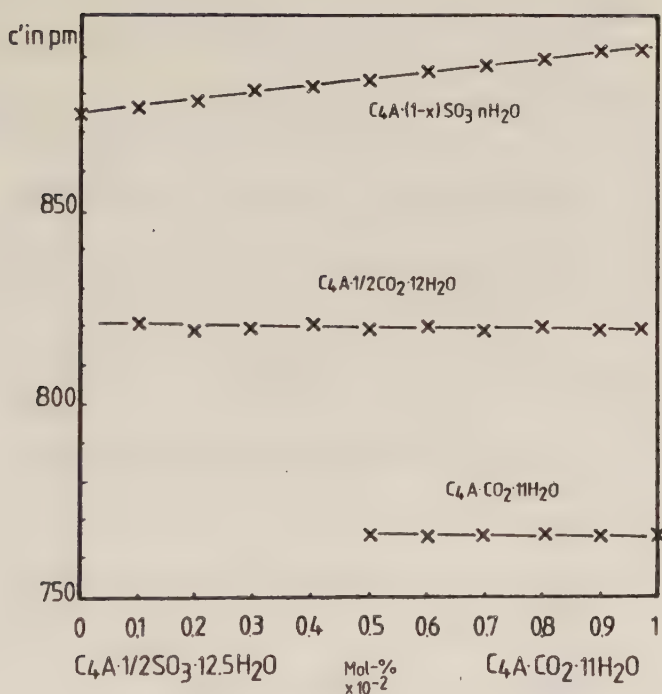


Abb. 66 : Schichtdicken c' der Verbindungen
im System

$C_3A \cdot 1/2CaSO_4 \cdot 1/2Ca(OH)_2 \cdot nH_2O - C_3A \cdot CaCO_3 \cdot nH_2O$
bei 35 % r.F.

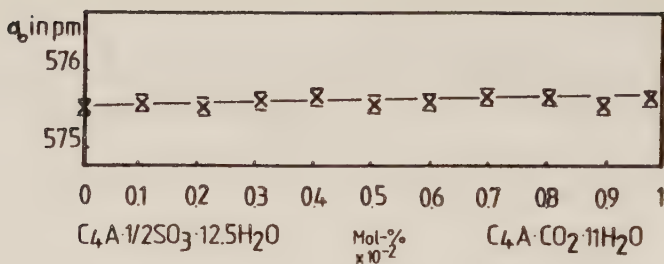


Abb. 67 : Verlauf der Gitterkonstante a_0 von sulfat-haltigen Mischkristallen im System $C_3A \cdot 1/2CaSO_4 \cdot 1/2Ca(OH)_2 \cdot nH_2O - C_3A \cdot CaCO_3 \cdot nH_2O$ bei 35 % r.F.

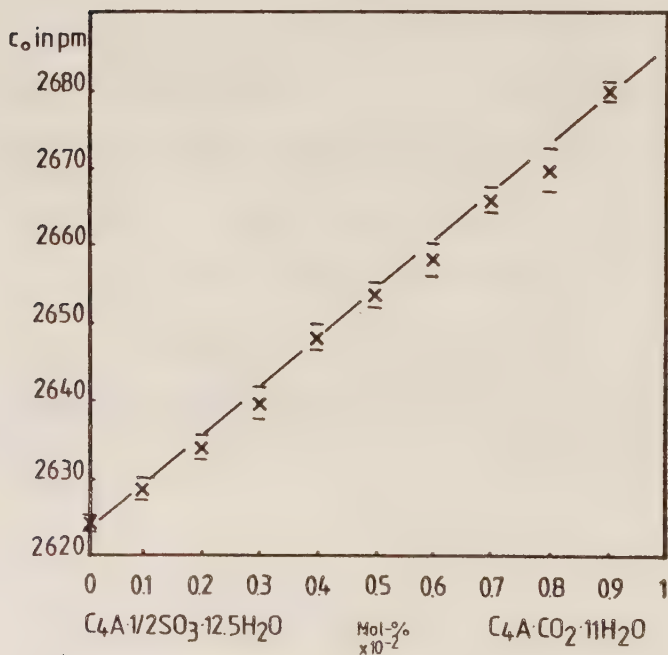


Abb. 68: Verlauf der Gitterkonstante c_0 von sulfat-haltigen Mischkristallen im System $C_3A \cdot 1/2 CaSO_4 \cdot 1/2Ca(OH)_2 \cdot nH_2O - C_3A \cdot CaCO_3 \cdot nH_2O$ bei 35 % r.F.

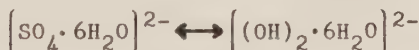
3. Untersuchung technisch wichtiger Systeme bei erhöhter Temperatur (45°C , 60°C)

a) System $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O} - 3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
(45°C)

Wie die in Abb.69 und Abb. 70 wiedergegebenen Ergebnisse zeigen, werden OH^- -Ionen in die Zwischenschicht von $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ eingebaut. C_4AH_x ist bei 45°C nicht mehr stabil und zersetzt sich in die Verbindungen C_3AH_6 und $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Die Mischungslücke im System beginnt mit dem ersten Auftreten von C_3AH_6 und $\text{Ca}(\text{OH})_2$ bei 0.7 Mol-% $\text{SO}_4^{2-}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Der Grenzmischkristall hat folgende Zusammensetzung :



Der Austausch in der Zwischenschicht kann formal wie folgt dargestellt werden :



Die erhöhte Reaktionstemperatur verschiebt die Mischkristallbildung in Richtung sulfatreicherer Calciumaluminathydrate. Halbsulfat ist bei 45°C nicht mehr stabil.

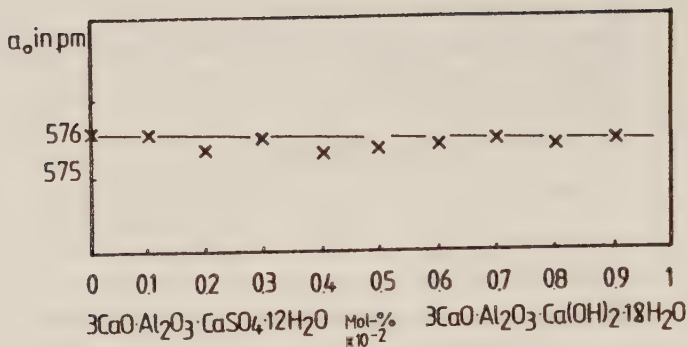


Abb. 69 : Verlauf der Gitterkonstante a_0 der sulfat-haltigen Mischkristalle im System $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O} - 3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ bei 100 % r.F. (45°C)

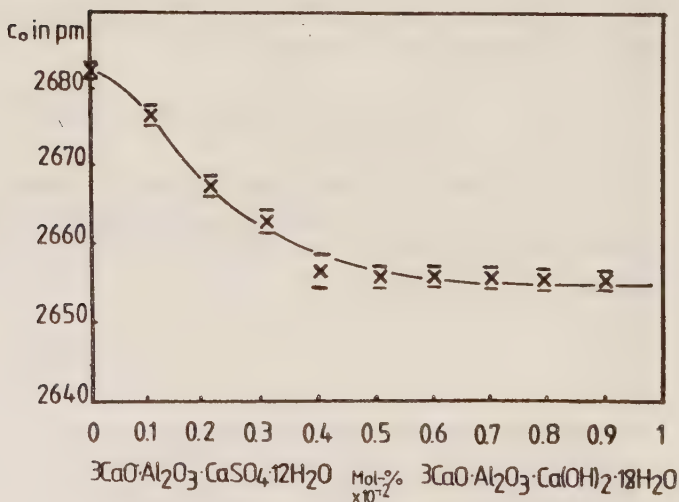


Abb. 70 : Verlauf der Gitterkonstante c_0 der sulfat-haltigen Mischkristalle im System $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O} - 3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ bei 100 % r.F. (45°C)

Die Bodenkörper dehydratisieren nicht bei Trocknung auf 35 % r.F. In Abb. 71 und Abb. 72 ist die Gitterkonstantenänderung von a_0 und c_0 wiedergegeben.

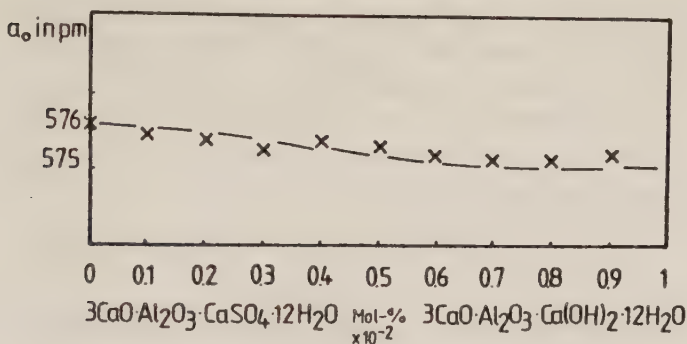


Abb.71: Verlauf der Gitterkonstante a_0 von sulfathaltigen Mischkristallen im System $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O} - 3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ bei 35 % r.F. (45°C)

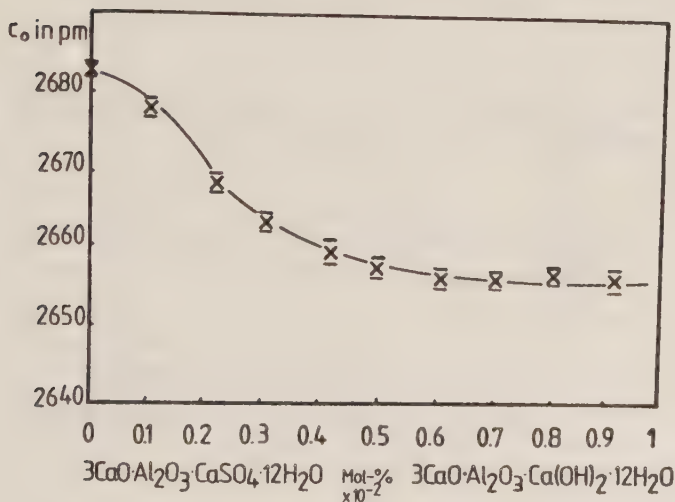
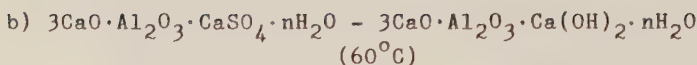


Abb.72 : Verlauf der Gitterkonstante c_0 von sulfathaltigen Mischkristallen im System $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O} - 3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ bei 35 % r.F. (45°C)



Die im System bei 60°C angesetzte Versuchsreihe ergab, daß die Stabilität der hydroxidhaltigen Mischkristalle durch Temperaturerhöhung vermindert wird. Die Stöchiometrie der eingewogenen Proben entsprach jenen bei niedrigeren Temperaturen. Nach drei Monaten Reaktionszeit wurden die Bodenkörper untersucht.

Die berechneten Gitterkonstanten bei 100 % r.F. sind in Abb. 73 und Abb. 74 wiedergegeben.

Der Grenzmischkristall bei 60°C hat die Zusammensetzung :



Im Bereich der Mischungslücke sind C_3AH_6 und $\text{Ca}(\text{OH})_2$ neben dem Grenzmischkristall stabil.

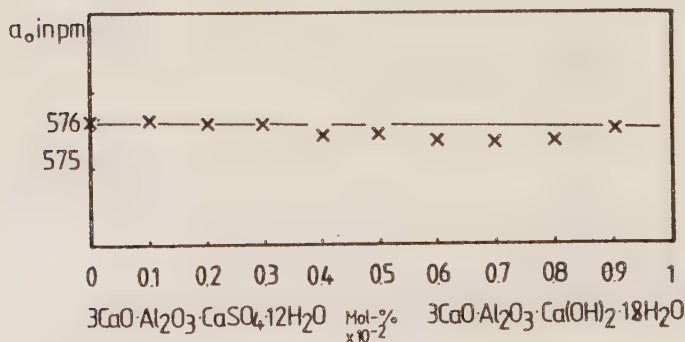
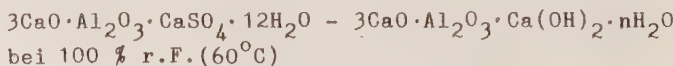


Abb. 73 : Verlauf der Gitterkonstante a_0 von sulfathaltigen Mischkristallen im System



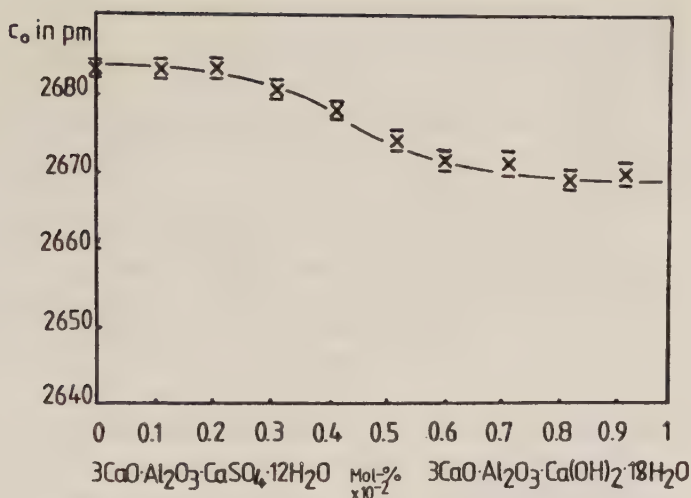


Abb. 74 : Verlauf der Gitterkonstanten c_0 von sulfathaltigen Mischkristallen im System
 $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O} - 3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
 bei 100 % r.F. (60°C)

Die Mischkristalle dehydratisieren bei Trocknung auf 35 % r.F. nicht. Die Gitterkonstanten a_0 und c_0 sind in Abb. 75 und Abb. 76 dargestellt.

Durch Erhöhung der Reaktionstemperatur auf 60°C wird der Mischkristallbereich der Komponenten eingeeengt. Bei 80°C ist das System durch eine Mischungslücke gekennzeichnet, die den gesamten Konzentrationsbereich umfasst.

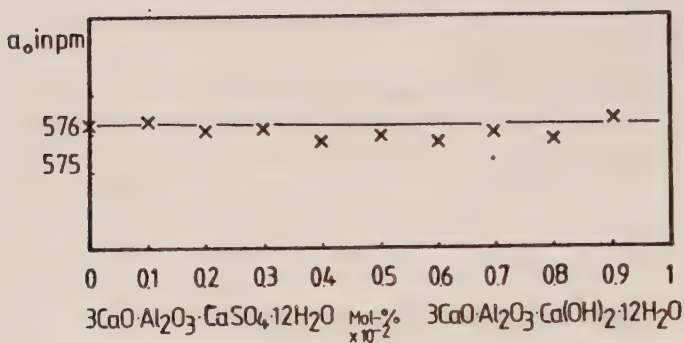


Abb. 75 : Verlauf der Gitterkonstante a_0 von sulfat-haltigen Mischkristallen im System
 $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O} - 3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$
 bei 35 % r.F. (60°C)

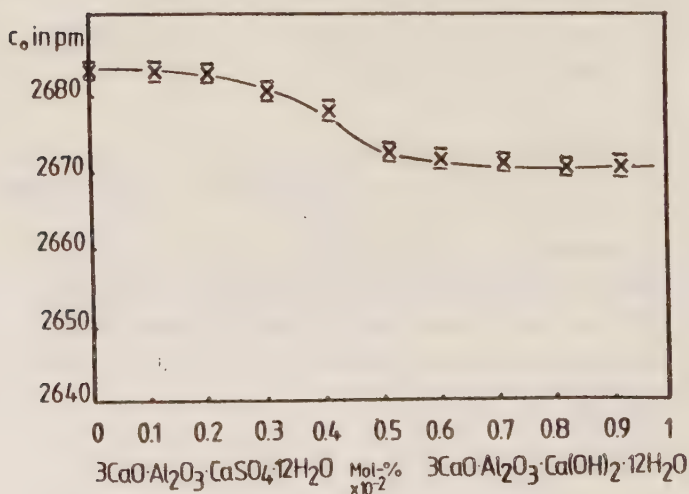


Abb. 76 : Verlauf der Gitterkonstante c_0 von sulfat-haltigen Mischkristallen im System
 $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O} - 3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$
 bei 35 % r.F. (60°C)

c) System $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O} - 3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
(45°C)

Bei Raumtemperatur ist das System durch eine Mischungslücke gekennzeichnet, die den gesamten Konzentrationsbereich umfasst. Neben den Komponenten des Systems ist $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1/2\text{CaCO}_3 \cdot 1/2\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot 11.5\text{H}_2\text{O}$ im System stabil. Bei allen untersuchten Verhältnissen $\text{CO}_3^{2-}/\text{SO}_4^{2-}$ enthalten die Bodenkörper bei 45°C die Komponenten $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ und $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$. Halbcarbonat tritt nur im carbonatreichen Teil des Systems ab 0.5 Mol-% $\text{CO}_3^{2-}/\text{SO}_4^{2-}$ auf. Die Schichtdicken von Monocarbonat und Monosulfat bleiben unverändert.

Monosulfat und Monocarbonat sind bei 45°C nicht miteinander mischbar. Bei 100 % r.F. kristallisiert Monosulfat in der Hydratstufe $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$. Nach Trocknung auf 35 % r.F. liegt Monosulfat in der Hydratstufe $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ vor. Monocarbonat und Halbcarbonat dehydratisieren nicht.

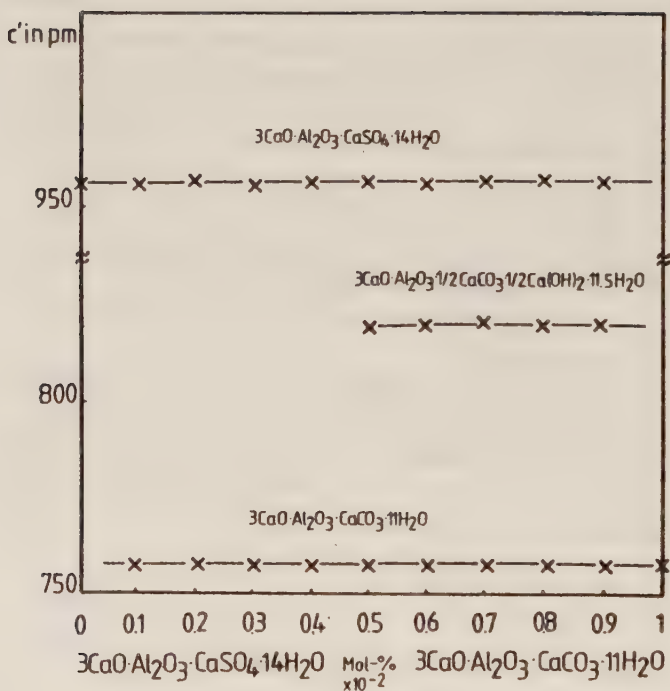


Abb.77 : Schichtabstände c' der Verbindungen im System
 $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O} - 3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$
 bei 100 % r.F. (45°C)

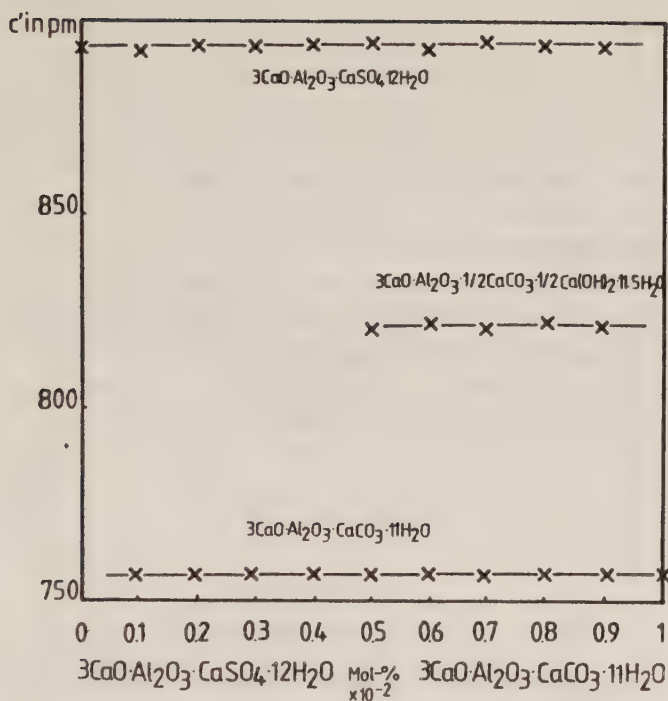


Abb.78 : Schichtabstände c' der Verbindungen in System
 $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O} - 3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$
 bei 35 % r.F. (45°C)

d) System $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O} - 3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
(60°C)

Bei allen untersuchten Verhältnissen $\text{SO}_4^{2-}/\text{CO}_3^{2-}$ enthielten die Bodenkörper stets $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ und $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ nebeneinander. Halbcarbonat ist bei 60°C nicht mehr stabil.

Die Schichtabstände von Monosulfat und Monocarbonat bleiben konstant.

Das System ist also durch eine Mischungslücke charakterisiert, die den gesamten Konzentrationsbereich umfasst. Monosulfat liegt bei 100 % r.F. in der Hydratstufe $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ vor. Bei Trocknung auf 35 % r.F. dehydratisiert Monosulfat zu $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$.

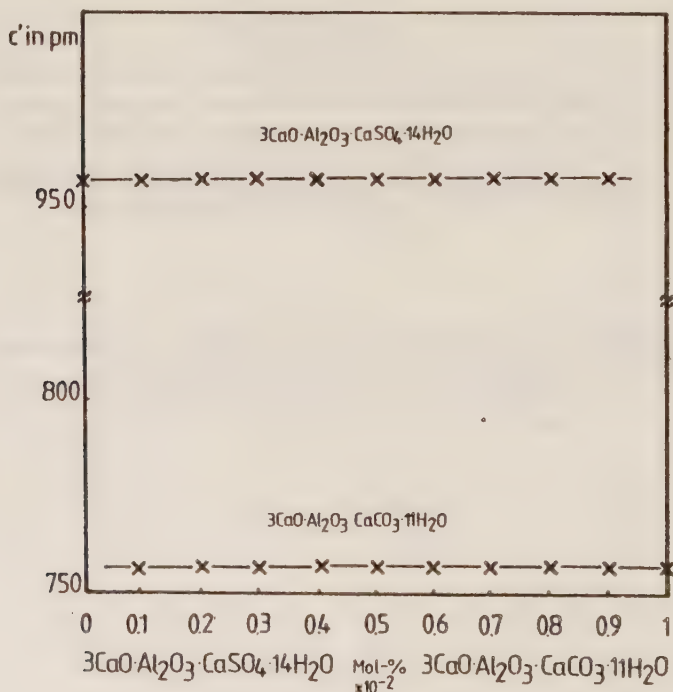
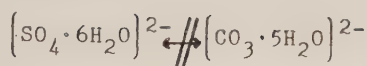


Abb.79 : Schichtdicke c' der Verbindungen im System
 $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O} - 3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$
bei 100 % r.F. (60°C)

Der Austausch von



in der Zwischenschicht der Calciumaluminathydrate
ist nicht möglich.

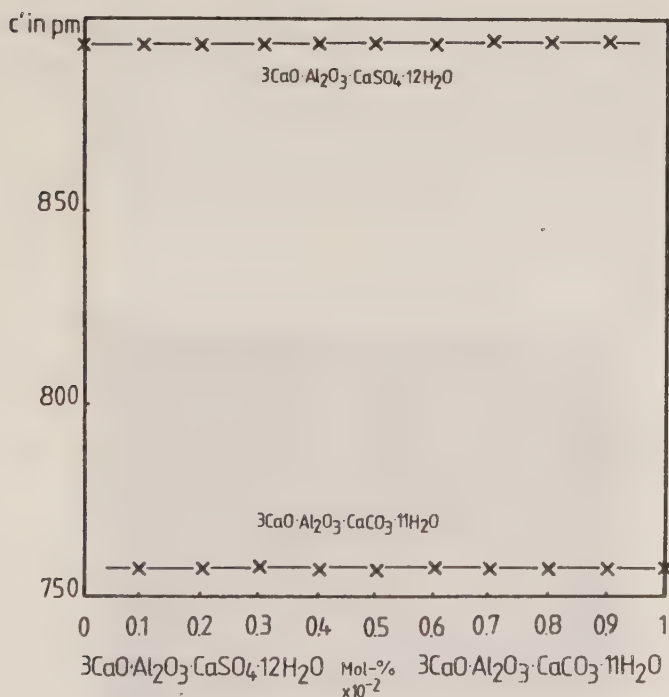


Abb. 80 : Schichtdicke c' der Verbindungen im System

$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O} - 3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$
bei 35 % r.F. (60°C)

e) System $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O} - 3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
(45°C)

Eine eingehende Untersuchung dieses Systems bei Raumtemperatur wurde von FISCHER (1977) durchgeführt. Die Untersuchung des Systems bei erhöhter Reaktions-temperatur sollte Informationen zur Stabilität von Halbcarbonat und Monocarbonat liefern.

Unter den beschriebenen Bedingungen ist Halbcarbonat bis 0.35 Mol-% $\text{CO}_3^{2-}/\text{Al}_2\text{O}_3$ alleinige laminare Verbindung im System. Im Bereich von 0.35 Mol-% $\text{CO}_3^{2-}/\text{Al}_2\text{O}_3$ bis 0.75 Mol-% $\text{CO}_3^{2-}/\text{Al}_2\text{O}_3$ kristallisieren Halbcarbonat und Monocarbonat. Bei höheren Carbonatkonzentrationen findet sich nur noch Monocarbonat. Neben den beiden laminaren Verbindungen wird C_3AH_6 gebildet.



Bild 11: REM-Aufnahme von Hydrogranat im System
 $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O} - 3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
Bildbreite : 50µ

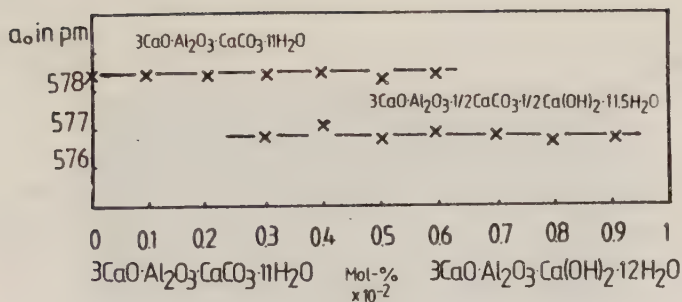


Abb. 81 : Verlauf der Gitterkonstante a_0 der Verbindungen im System
 $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O} - 3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
 bei 35 % r.F. (45°C)

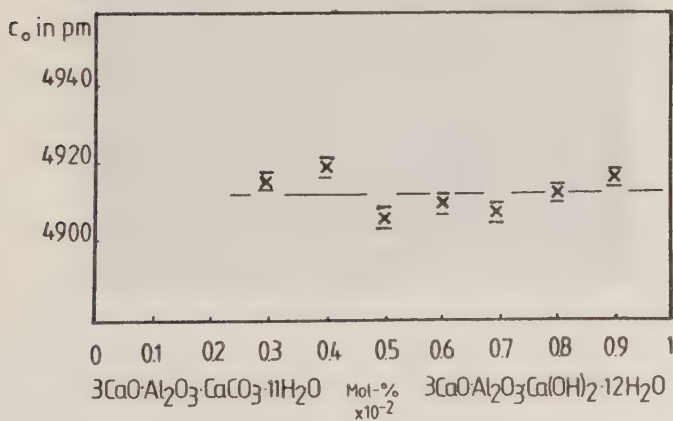


Abb. 82 : Verlauf der Gitterkonstante c_0 von Halbcarbonat im System
 $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O} - 3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
 bei 35 % r.F.

f) System $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O} - 3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
(60°C)

$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ ist alleinige stabile laminare Verbindung im System. $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1/2\text{CaCO}_3 \cdot 1/2\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ist bei 60°C nicht mehr stabil. Die Gitterkonstanten von Monocarbonat ändern sich nicht. Weitere Phasen sind C_3AH_6 und $\text{Ca}(\text{OH})_2$.



Bild 12 : REM-Photo von Hydrogranat
Bildbreite : 50 µ



Bild 13 : REM-Photo von Hydrogranat
Bildbreite : 25 μ

g) System $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} - 3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
(45°)

Wie die in Abb. 83 und Abb. 84 wiedergegebenen Gitterkonstanten zeigen, ist im System bei 45°C und 100 % r.F. nur eine laminare Phase stabil. Ab 0.6 Mol-% $\text{NO}_3^-/\text{Al}_2\text{O}_3$ treten Hydrogranat und Portlandit im System auf.

Es findet folgende Umsetzung statt :



Der Bereich der Mischungslücke wird bei 45°C durch die Zersetzungsprodukte von TCAH dargestellt.

Die Gitterkonstanten von $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 0.66\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 0.34\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ändern sich nicht.



Bild 14 : REM-Photo von Hydrogranat

Bildbreite : 20 μ

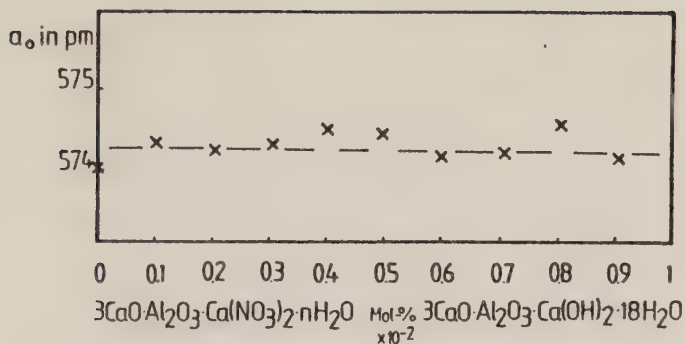


Abb. 83 : Verlauf der Gitterkonstante a_0 der Phasen
im System

$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} - 3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
bei 100 % r.F. (45°C)

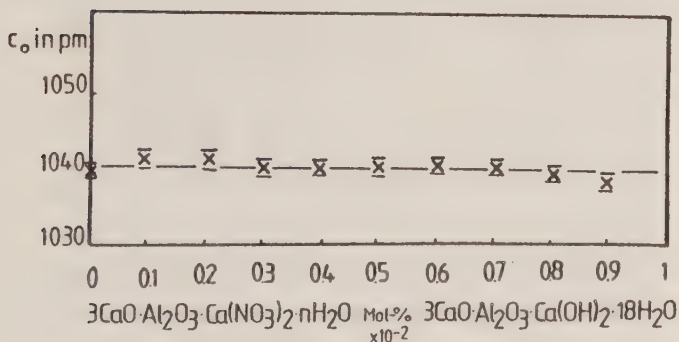


Abb. 84: Verlauf der Gitterkonstante c_0 der Phasen
im System

$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} - 3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
bei 100 % r.F. (45°C)

Nach Trocknung auf 35 % r.F. liegen im System bis 0.7 Mol-% $\text{NO}_3^-/\text{Al}_2\text{O}_3$ die Phasen $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 0.83\text{Ca}(\text{NO}_3)_2\cdot 0.17\text{Ca}(\text{OH})_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$ und $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 0.66\text{Ca}(\text{NO}_3)_2\cdot 0.34\text{Ca}(\text{OH})_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$ nebeneinander vor. Bei der Zusammensetzung von 0.66 Mol-% $\text{NO}_3^-/\text{Al}_2\text{O}_3$ ist das System einphasig. Bei weiter fallendem Nitratgehalt wird $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 0.66\text{Ca}(\text{NO}_3)_2\cdot 0.34\text{Ca}(\text{OH})_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$ von C_3AH_6 und $\text{Ca}(\text{OH})_2$ begleitet. Im gesamten Konzentrationsbereich kann keine Mischkristallbildung zwischen den Phasen beobachtet werden.

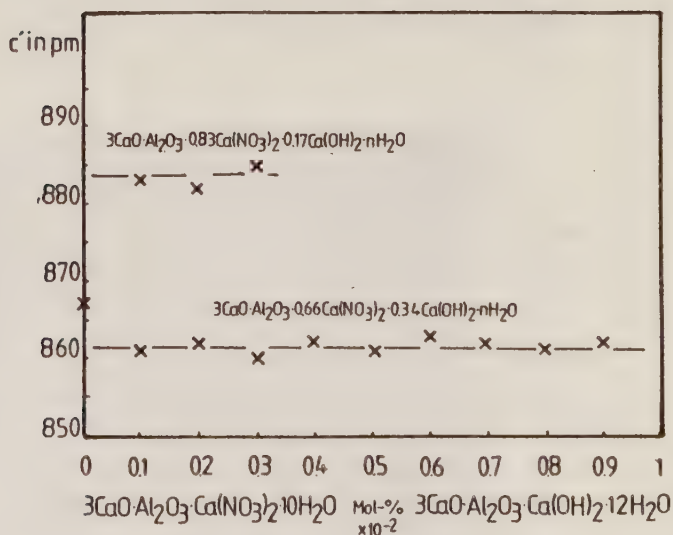


Abb. 85 : Schichtdicke c' der Verbindungen im System $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Ca}(\text{NO}_3)_2\cdot n\text{H}_2\text{O} - 3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Ca}(\text{OH})_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$ bei 35 % r.F. (45°C)

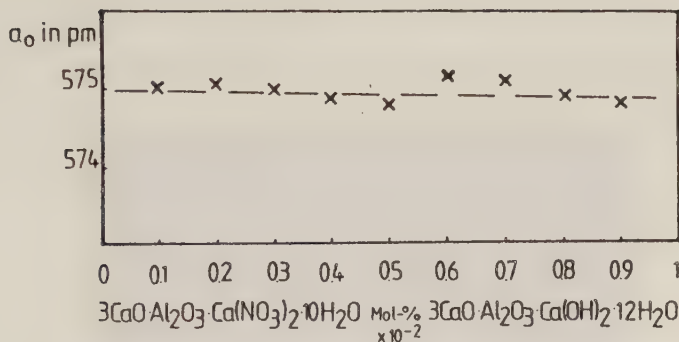


Abb. 86 : Verlauf der Gitterkonstante a_0 von

$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 0.66\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 0.34\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
im System

$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} - 3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
bei 35 % r.F. (45°C)

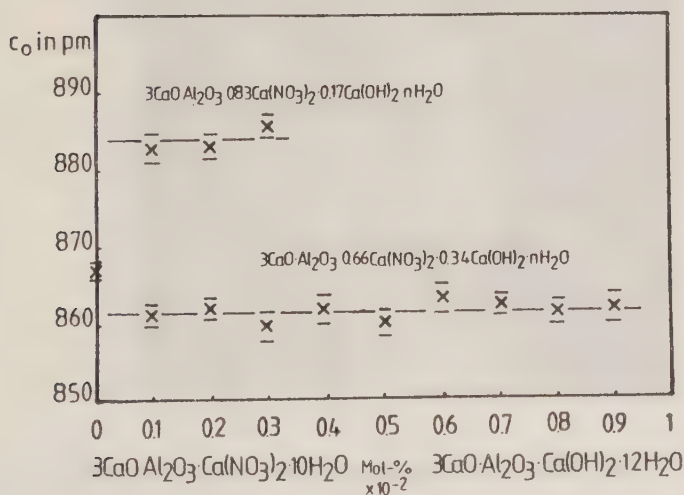


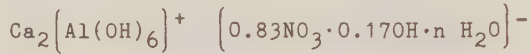
Abb. 87 : Verlauf der Gitterkonstanten c_0 der Verbindungen
im System

$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} - 3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
bei 35 % r.F. (45°C)

Bei 45°C Reaktionstemperatur ist die Verbindung



die stabile laminare Phase im System. Sie wird im im nitratreichen Teil von



begleitet. Nitratanalysen der Filtrate ergeben vollständigen Einbau von Nitrat in den Festkörper. Die vorherrschende Tracht der laminaren Phasen ist das trigonale Prisma.



Bild 15 : REM -Photo Calciumnitroaluminathydroxihydrat(45°C)
Bildbreite : 25 μ



Bild 16 : REM-Photo Calciumaluminatnitrohydroxihydrat(45°C)
Bildbreite : 25 μ

h) System $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} - 3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
(60°C)

Die im System angesetzte Versuchsreihe ergab, daß bei 60°C und 100 % r.F. nur eine laminare Phase stabil ist. Mit fallendem NO_3^- -Gehalt tritt ab 0.6 Mol-% $\text{NO}_3^-/\text{Al}_2\text{O}_3$ Hydrogranat im System auf. Die Schichtdicke c' bleibt im gesamten Konzentrationsbereich konstant.

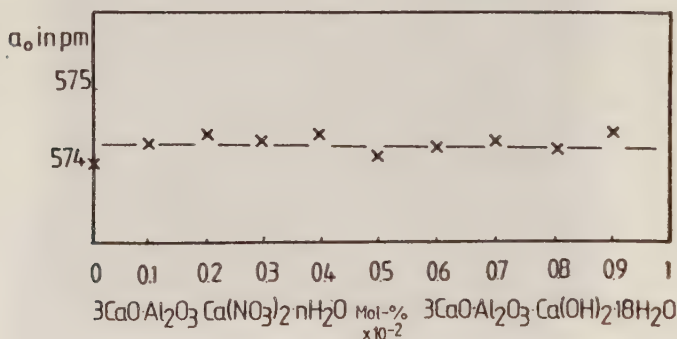


Abb. 88 : Gitterkonstante a_0 im System

$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} - 3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
bei 100 % r.F. (60°C)

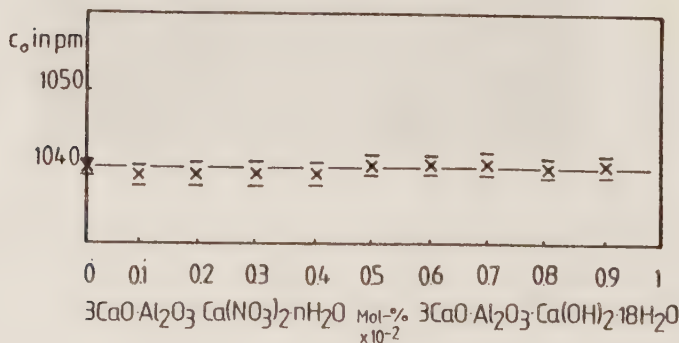


Abb. 89 : Gitterkonstante c_0 im System

$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} - 3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
bei 100 % r.F. (60°C)

Bei 35 % r.F. bilden $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 0.83 \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 0.17\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
und $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 0.66\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 0.34\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

Mischkristalle. Mit fallender Nitratkonzentration
nimmt c' von 886 pm auf 865 pm ab. Ab 0.6 Mol-%
 $\text{NO}_3^-/\text{Al}_2\text{O}_3$ liegt eine Mischungslücke im System vor.
Die Schichtdicke c' von Mononitrat liegt bei 868 pm.
Der sprunghafte Anstieg von c' bei Einbau von
 OH^- -Ionen kann durch eine andere Orientierung
der Nitratgruppe in der Zwischenschicht erklärt
werden.

Die Zusammensetzung der Mischkristalle ist dann
allgemein :

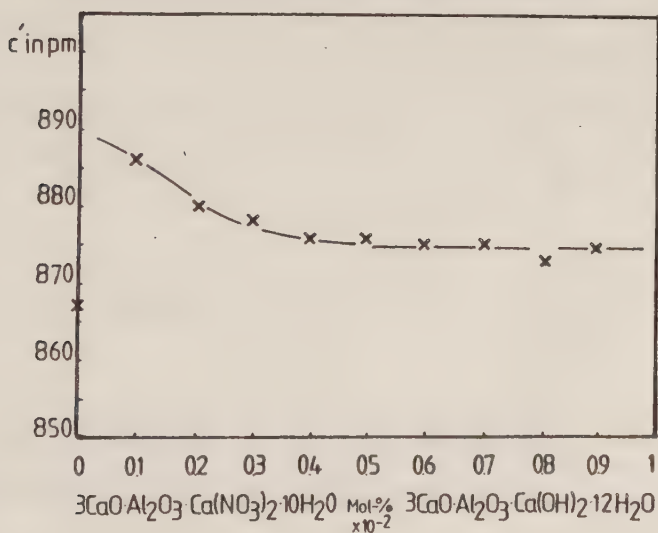
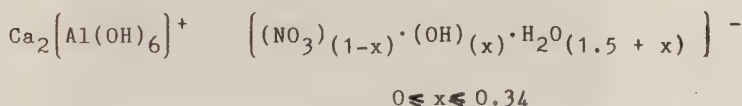


Abb. 90 : Schichtdicke c' der Verbindungen im System

$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} - 3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
bei 35 % r.F. (60°C)

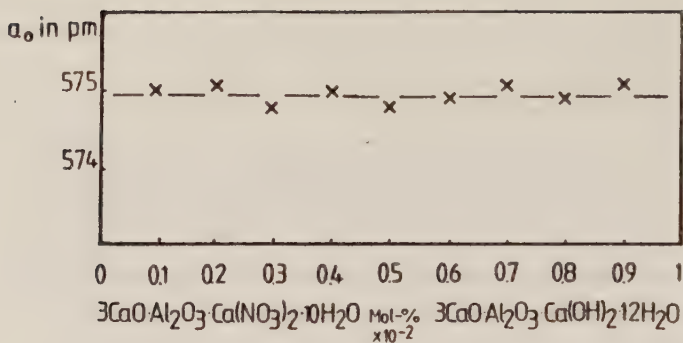


Abb. 91 : Gitterkonstante a_0 im System
 $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} - 3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
 bei 35 % r.F. (60°C)

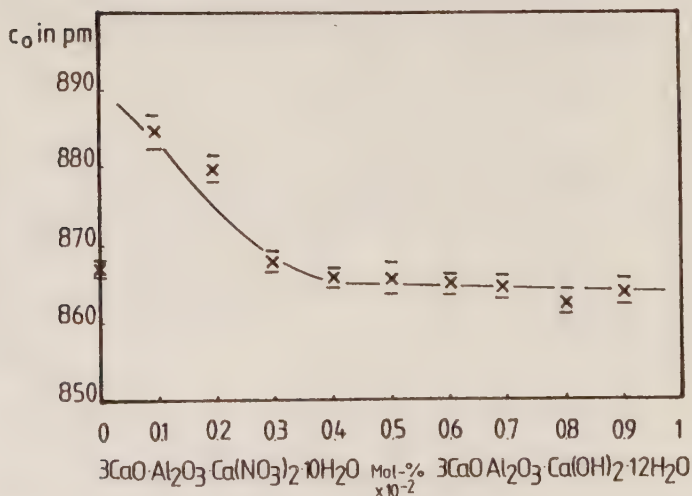


Abb. 92 : Gitterkonstante c_0 im System
 $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} - 3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
 bei 35 % r.F. (60°C)

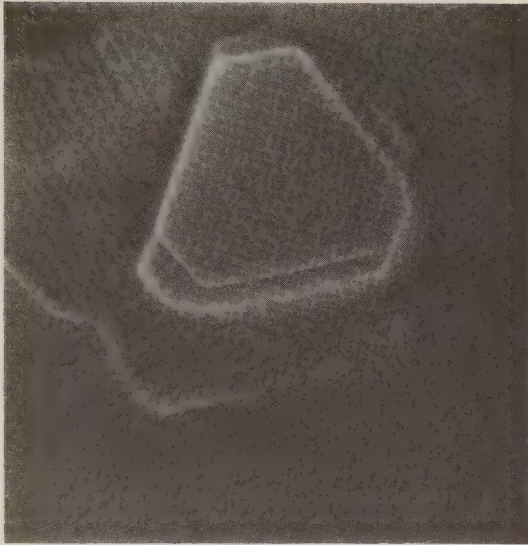


Bild 17 : REM -Aufnahme Calciumaluminatnitrohydroxi-
hydrat (60°C)
Bildbreite : 10 μ

4. Zusammenfassende graphische Darstellung technisch wichtiger Systeme (25°C , 45°C , 60°C)

a) System $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O} - 3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

b) System $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O} - 3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

c) System $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} - 3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

d) System $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O} - 3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

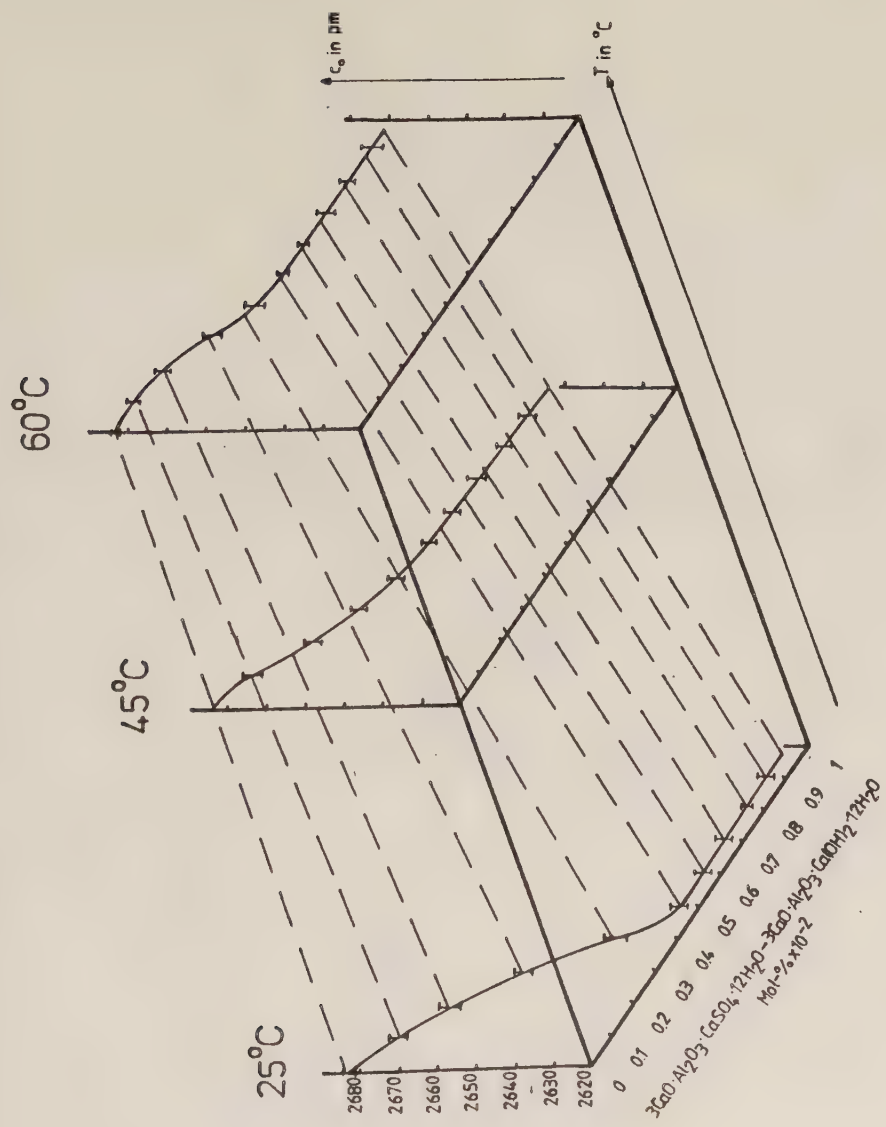


Abb. 93 : Gitterkonstante c_0 im System
 $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O} - 3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Ca(OH)}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$
 bei 35 % r.F. und 25°C, 45°C und 60°C

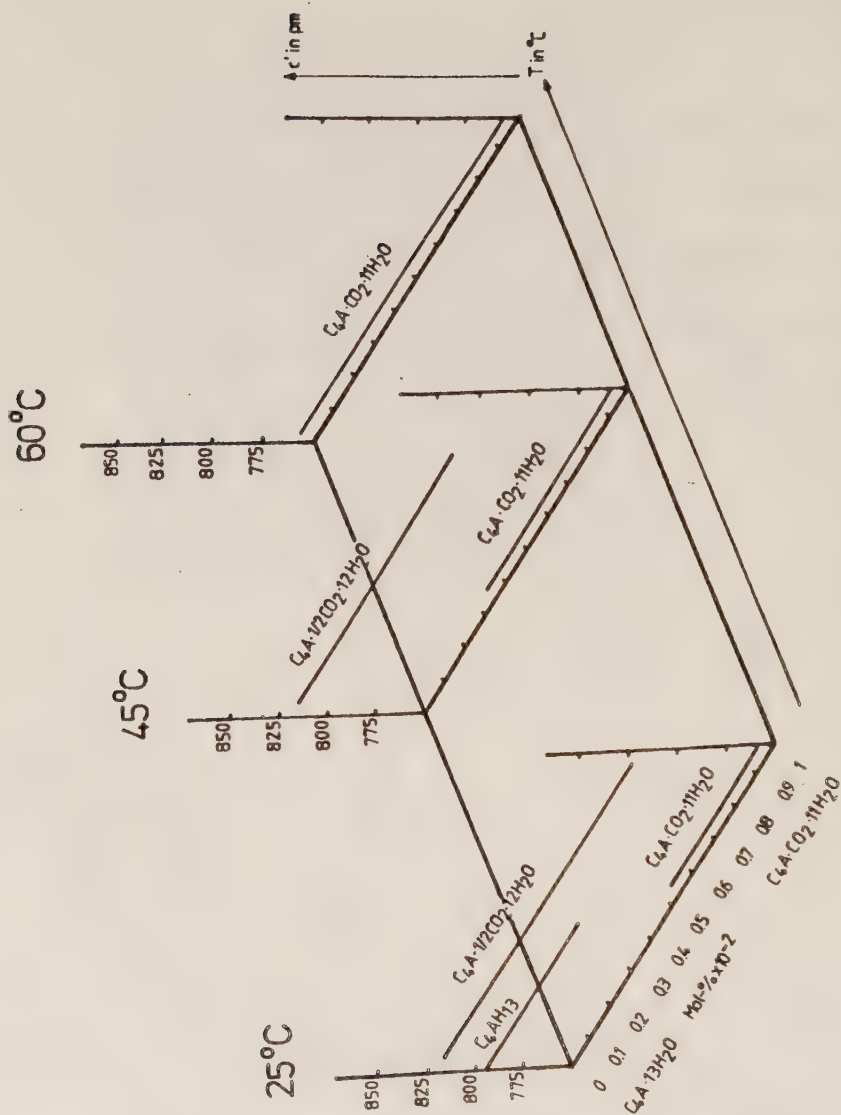


Abb. 94 : Schichtdicken c' im System

$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O} - 3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
 bei 35 % r.F. und 25°C , 45°C und 60°C

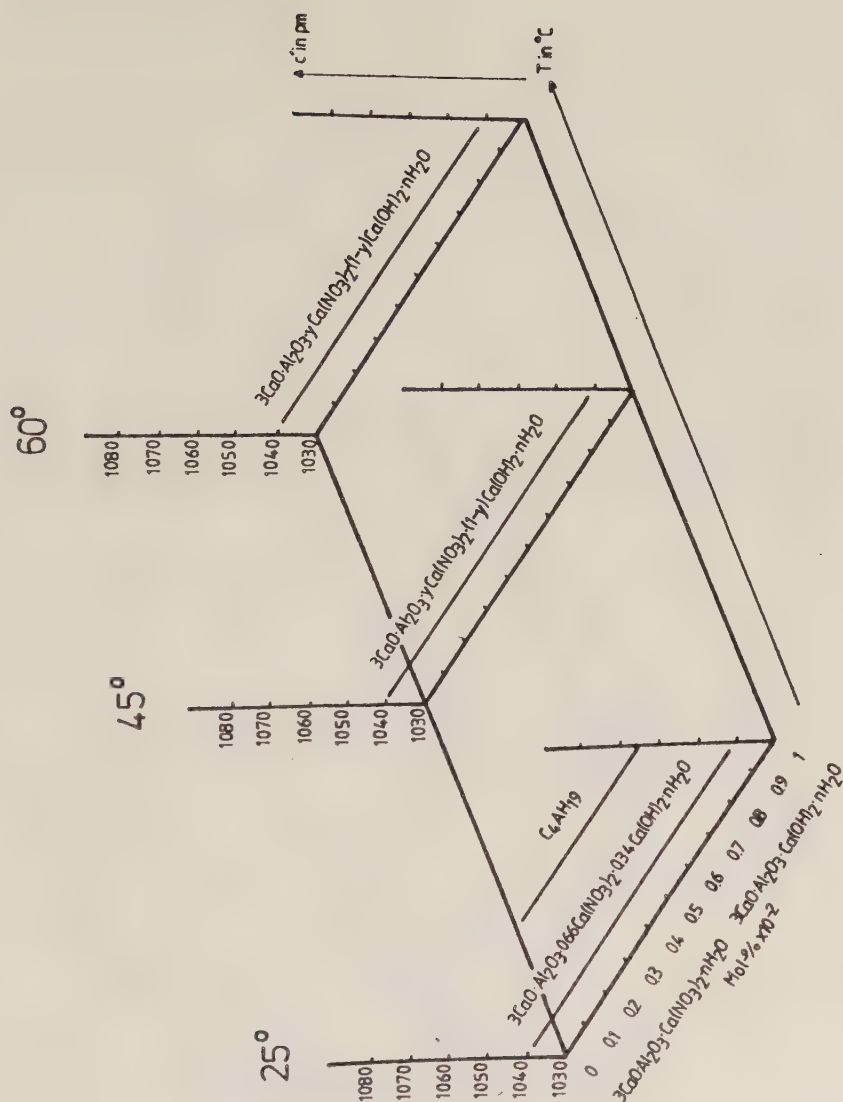


Abb. 95 : Schichtdicken c' im System

$3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Ca}(\text{NO}_3)_2\cdot n\text{H}_2\text{O} - 3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Ca}(\text{OH})_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$
 bei 100 % r.F. und 25°C , 45°C und 60°C

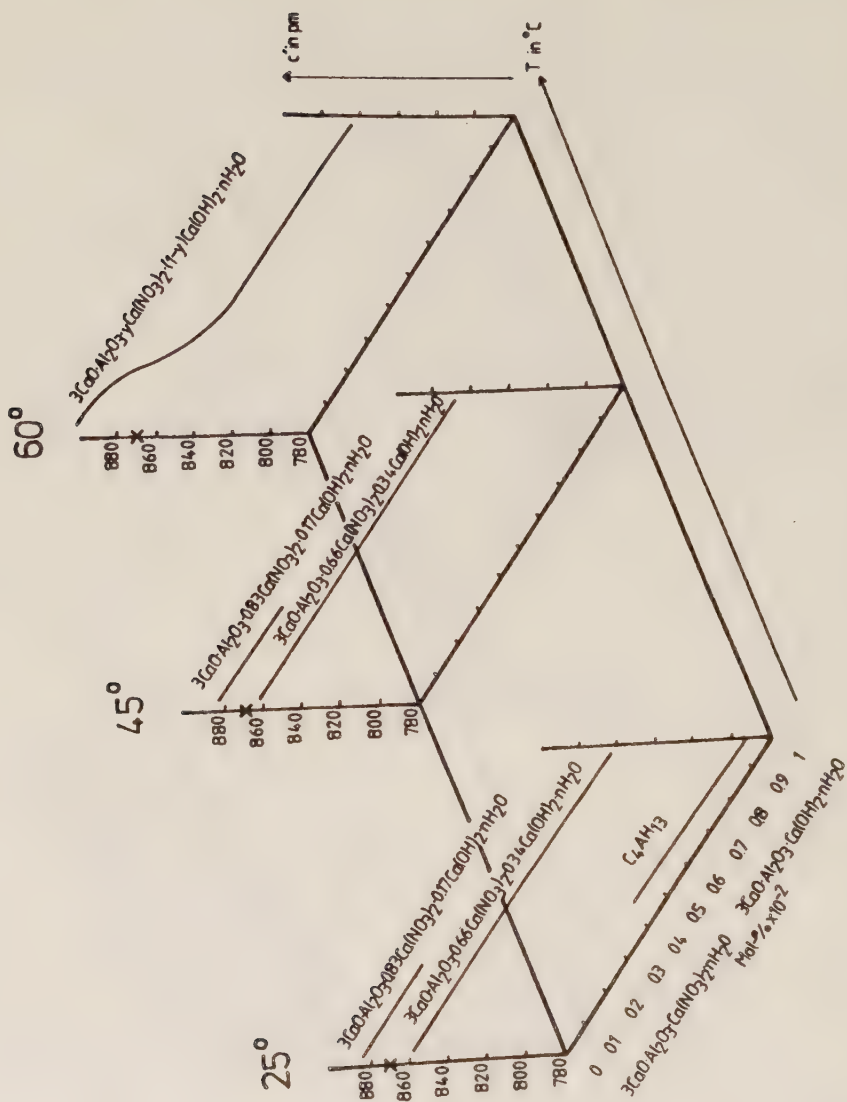


Abb. 96 : Schichtdicken c' im System

$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} - 3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
 bei 35 % r.F. und 25°C, 45°C und 60°C

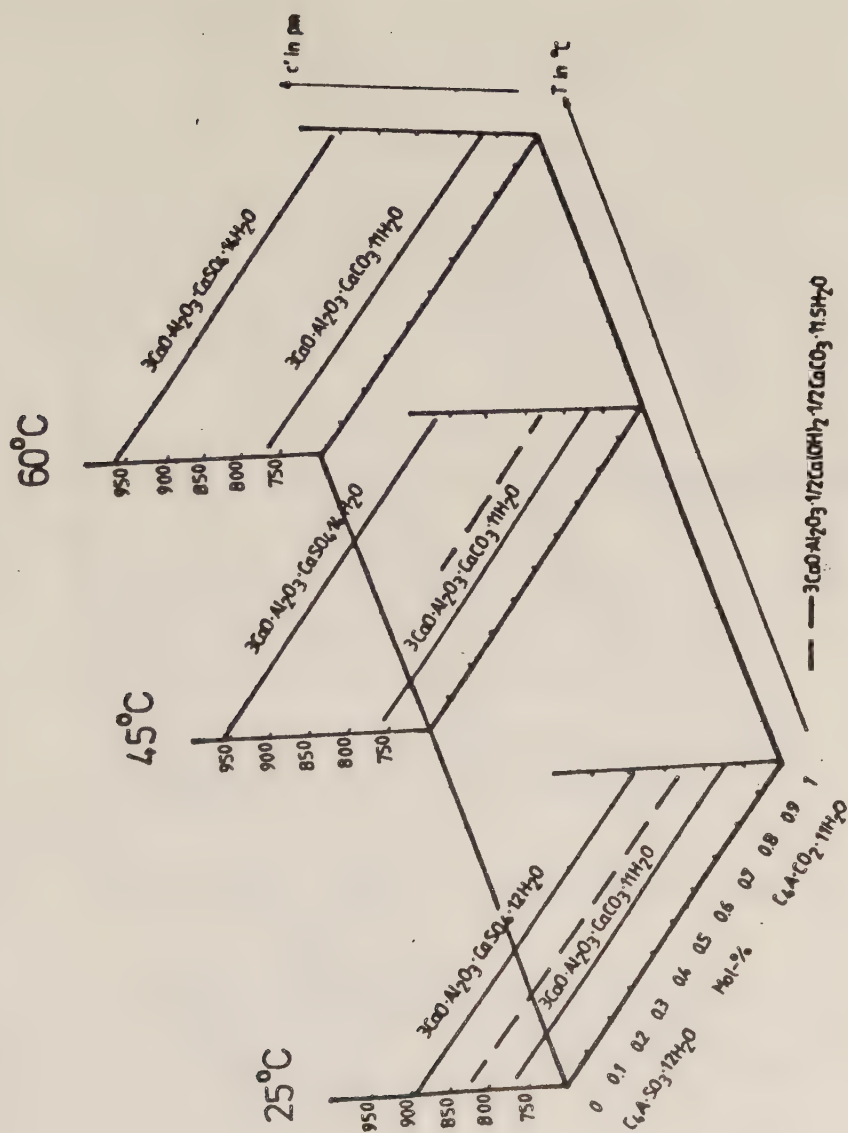


Abb. 97 : Schichtdicken c' im System

$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O} - 3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
 bei 100 % r.F. und 25°C , 45°C und 60°C

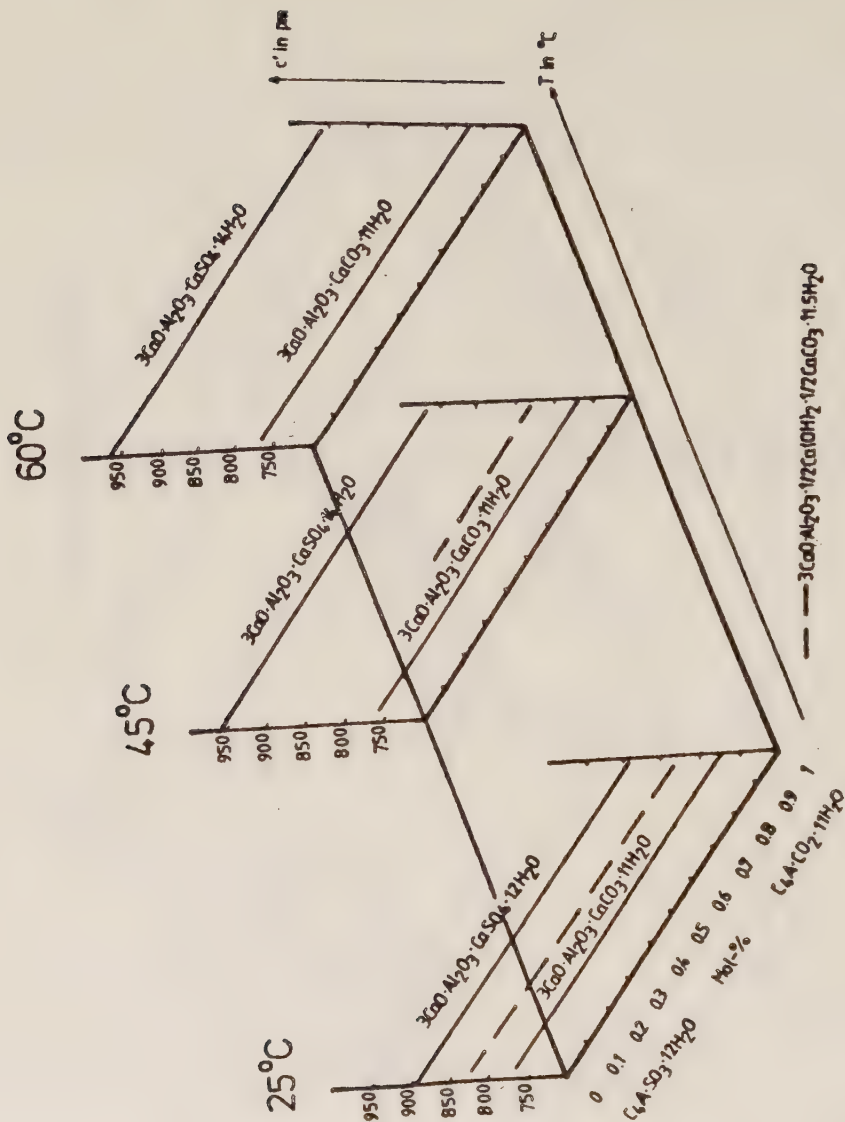


Abb. 98 : Schichtdicken c' im System

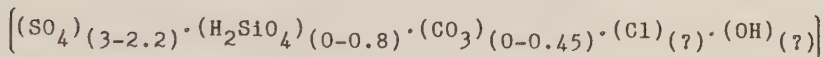
$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O} - 3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
 bei 35 % r.F. und 25 $^{\circ}\text{C}$, 45 $^{\circ}\text{C}$ und 60 $^{\circ}\text{C}$

II. Untersuchungen nadeliger Calciumaluminathydrate

1. Mischkristallbildung mit Sulfatettringit

a) System $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O} - 3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaCO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

Über Mischkristallbildung in Ettringitsystemen berichtet ausführlich BUHLERT (1971). LUKAS (1979) beschreibt den Einbau verschiedener Anionen in die Ettringitstruktur bei Zementhydratprodukten. Er gibt folgende Einbaugrenzen an :



Im Rahmen dieser Untersuchung sollte der maximal mögliche Ersatz von Sulfationen durch Carbonationen in der Ettringitstruktur bestimmt werden. Zur Synthese der Verbindungen wurde die Saccharatmethode angewandt.

Die Komponenten des Systems bilden über weite Bereiche Mischkristalle, deren Zusammensetzung durch



beschrieben werden kann. Ab etwa 70 Mol-% Carbonatettringit liegt eine Mischungslücke im System vor.

Der Grenzmischkristall hat folgende Zusammensetzung :

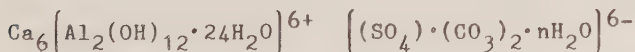




Abb. 99 : Ausschnitt eines Pulverdiagramms in der Mischungslücke zwischen Sulfatettringit und Carbonatettringit

Die Gitterkonstante c_0 der hexagonalen Mischkristalle nimmt mit zunehmendem Einbau von CO_3^{2-} von 2150.4 pm auf 2131 pm ab. Mit zunehmendem Einbau von CO_3^{2-} nimmt a_0 von 1122 pm auf 1114 pm ab.

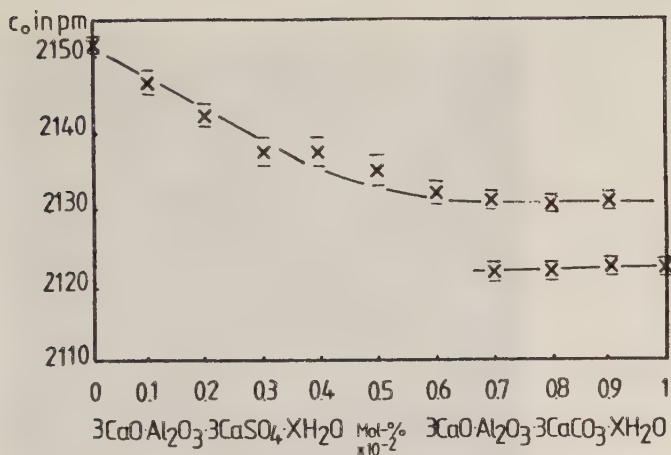


Abb.100: Verlauf der Gitterkonstante c_0 der Verbindungen im System

$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O} - 3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaCO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
bei 35 % r.F.

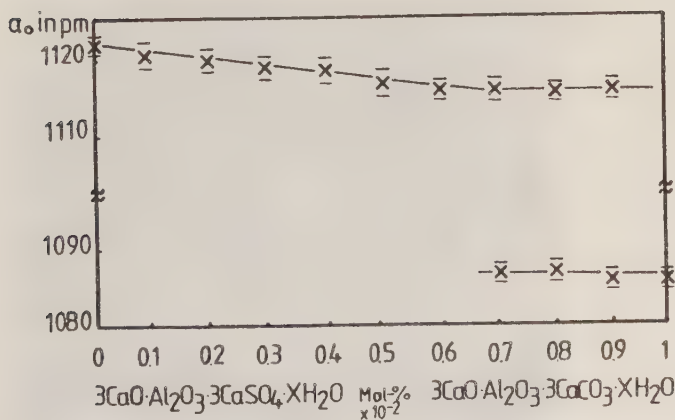


Abb.101: Verlauf der Gitterkonstante a_0 der Verbindungen im System

$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O} - 3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaCO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
bei 35 % r.F.



Bild 18 : REM-Photo von Mischkristallen der Zusammensetzung :
 $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1.0 \text{ CaSO}_4 \cdot 2.0 \text{ CaCO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
Bildbreite : 25 μ

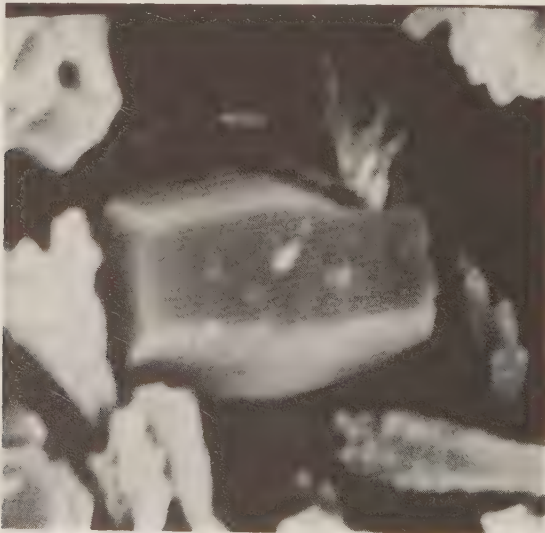
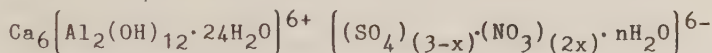


Bild 19 : REM-Photo eines Mischkristalls der Zusammen-
setzung $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1.0 \text{ CaSO}_4 \cdot 2.0 \text{ CaCO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
Bildbreite : 12.5 μ

b) System $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O} - 3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

Der Einfluß von Nitrationen auf Portlandzement wird von ZIVICA(1971) beschrieben. Die nitratreiche Phase wird jedoch nicht erwähnt. BUHLERT(1971) beschreibt den Einbau von 55-60 Mol-% NO_3^- in Sulfatettringit. Für eigene Synthesen im System wurde die Saccharatmethode angewandt.

Die Komponenten des Systems bilden Mischkristalle, deren Zusammensetzung durch



beschrieben werden kann.

Ab etwa 70 Mol-% NO_3^- liegt im System eine Mischungslücke vor. Der Grenzmischkristall hat folgende Zusammensetzung :



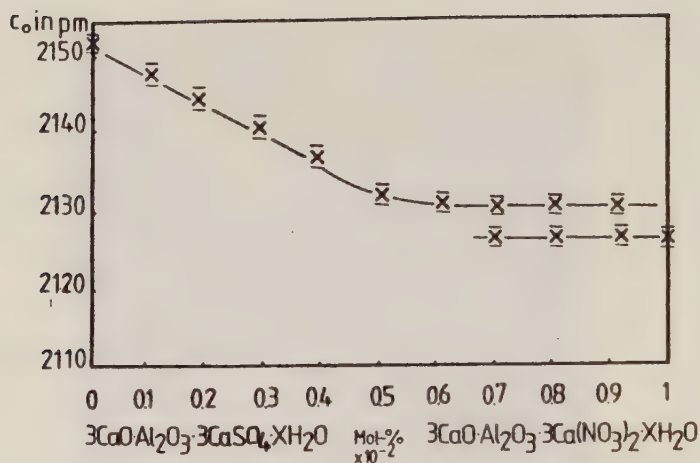


Abb.103: Verlauf der Gitterkonstante c_0 der Verbindungen im System $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O} - 3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ bei 35 % r.F.

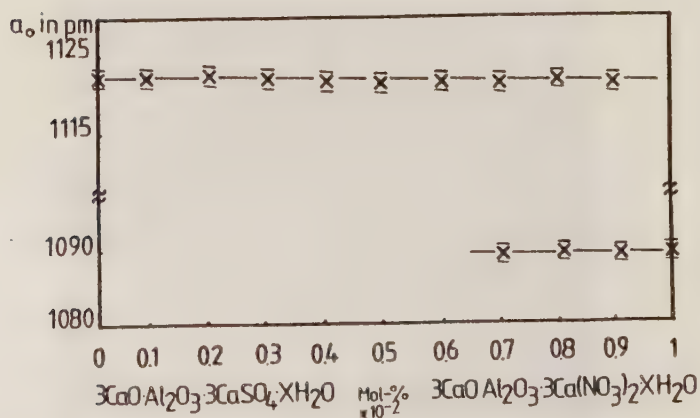


Abb.104: Verlauf der Gitterkonstante a_0 der Verbindungen im System $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O} - 3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ bei 35 % r.F.

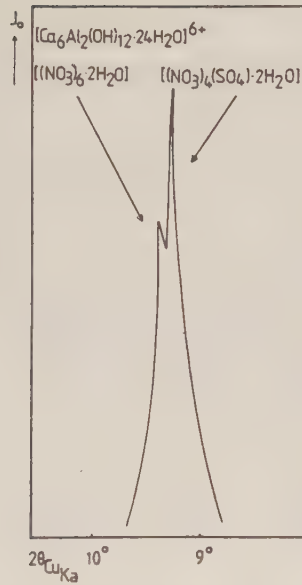


Abb. 102 : Ausschnitt eines Pulverdiagramms in der Mischungslücke zwischen Sulfatettringit und Nitratettringit

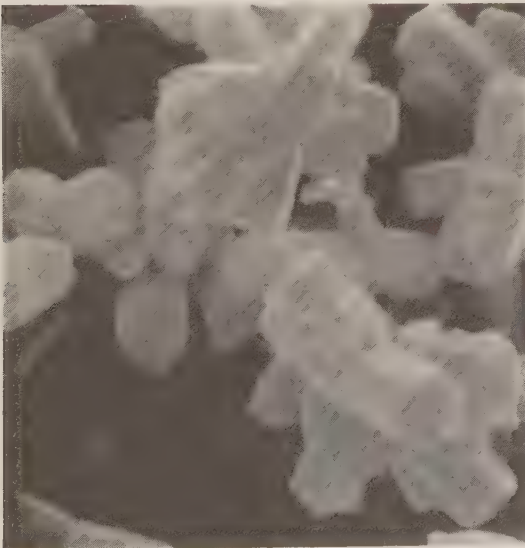


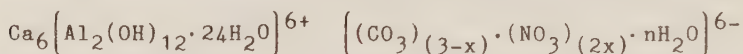
Bild 20 : REM-Photo eines Mischkristalls
Bildbreite : 12μ

2. Mischkristallbildung sulfatfreier Ettringite

a) System $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaCO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O} - 3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

Beide Anionenbausteine verhalten sich beim Einbau in Sulfatettringit sehr ähnlich.

Die im System angesetzte Versuchsreihe nach der Saccharatmethode ergab, daß die Komponenten vollständig miteinander mischbar sind. Die Anionen CO_3^{2-} und NO_3^- zeigen zwar gleiche Geometrie, aber durch die unterschiedliche Ladung muß die doppelte Menge an Nitrat in die Kanäle eingelagert werden. Der Austausch in der Mischkristallreihe kann wie folgt formuliert werden :



Die Gitterkonstanten a_0 und c_0 nehmen mit steigendem NO_3^- -Gehalt der Mischkristalle linear zu.

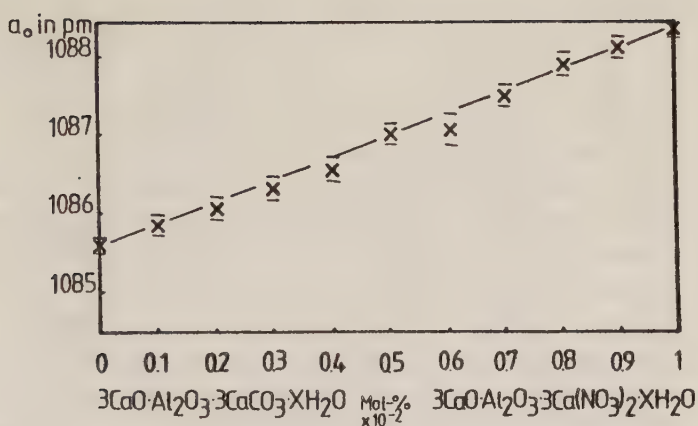


Abb. 105: Verlauf der Gitterkonstante a_0 der Phasen
im System
 $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaCO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O} - 3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
bei 35 % r.F.

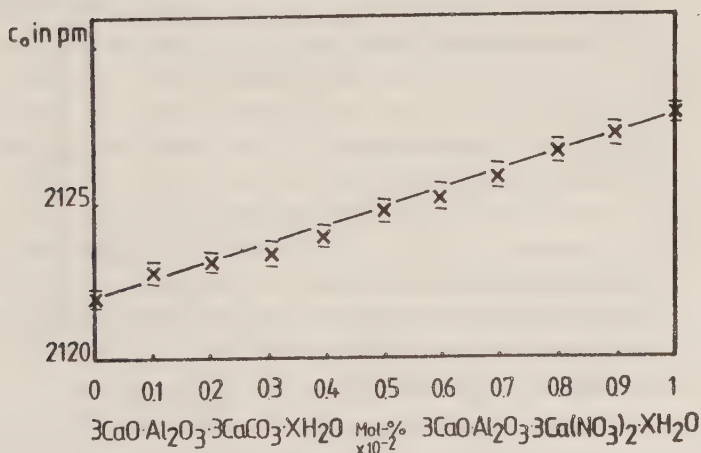


Abb. 106: Verlauf der Gitterkonstante c_0 der Phasen
im System
 $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaCO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O} - 3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
bei 35 % r.F.

b) System $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaCO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O} - 3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

Carbonatettringit ist nach Sulfatettringit die stabilste Ettringitverbindung. Da Mischbarkeit mit anderen Ettringiten möglich ist, sollte auch Mischkristallbildung mit Hydroxidettringit untersucht werden. Bisherige Untersuchungen (LUKAS 1981) weisen nur geringfügigen Einbau von OH^- in Sulfatettringit nach. Die Untersuchung dieses Systems ist experimentell sehr schwierig durchzuführen, da diese Ettringitverbindungen äußerst instabile Verbindungen sind und sehr leicht in stabile Phasen, wie Calcit, übergehen. Die Tendenz zur Zersetzung wächst mit abnehmendem Carbonatgehalt der Mischkristalle. Die Synthese der Verbindungen an Luft führt stets zur Bildung von Calcit und Ettringit. Selbst völliger Ausschluß von Luft- CO_2 führt zur Zersetzung der Mischkristalle nach einigen Wochen.

Carbonatfreier Hydroxidettringit wurde von WENDA (1984) dargestellt. Mischkristalle zwischen Carbonatettringit und Hydroxidettringit, die durch Carbonatisierung von Hydroxidettringit gewonnen werden, enthalten 20 Mol-% CO_3^{2-} . Stärkere Carbonatisierung führt nicht zu carbonatreichen Mischkristallen, da die Zersetzung zu Calcit rasch fortschreitet.

In Baustoffen ist nur mit geringem Einbau von OH^- zu rechnen, da die Mischkristalle zu instabil sind. Thermogravimetrisch wurde an einphasigen Syntheseprodukten ideale Mischbarkeit der Komponenten nachgewiesen. Die Mischkristalle haben folgende Zusammensetzung:



Die röntgenographisch ermittelten Gitterkonstanten nehmen nicht linear zu, da die Präzipitate durch CaCO_3 verunreinigt waren.

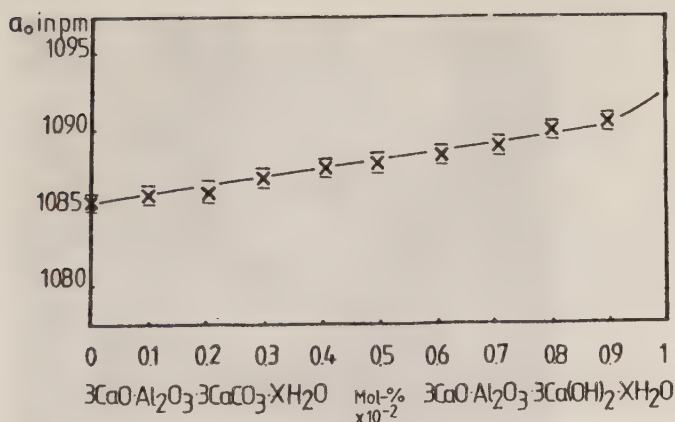


Abb. 107: Verlauf der Gitterkonstante a_0 der Mischkristalle im System $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaCO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O} - 3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ bei 35 % r.F.

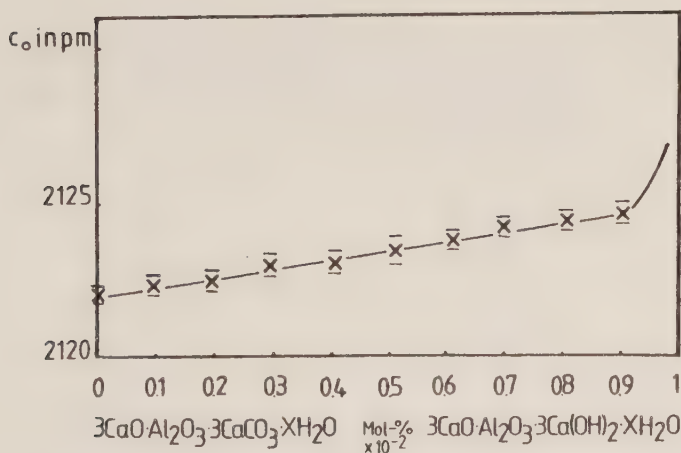
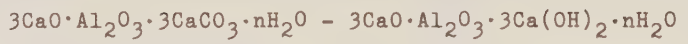


Abb. 108: Verlauf der Gitterkonstante c_0 der Mischkristalle im System $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaCO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O} - 3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ bei 35 % r.F.



Bild 21: REM-Photo, Mischkristalle im System



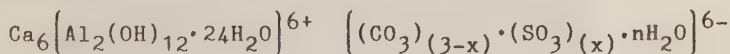
Bildbreite : 12 μ

c) System $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaCO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O} - 3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

SO_3^{2-} zeigt durch identische Wertigkeit, vergleichbare Basizität und Geometrie große Ähnlichkeit zum CO_3^{2-} -Ion. Ideale Voraussetzungen für den gegenseitigen Ersatz in der Ettringitstruktur sind somit gegeben.

Die im System angesetzte Versuchsreihe nach der Saccharatmethode ergab, daß die Komponenten vollständig miteinander mischbar sind. Mit zunehmendem Einbau von SO_3^{2-} in Carbonatettringit nehmen a_0 und c_0 linear zu.

Der Austausch kann folgendermaßen formuliert werden :



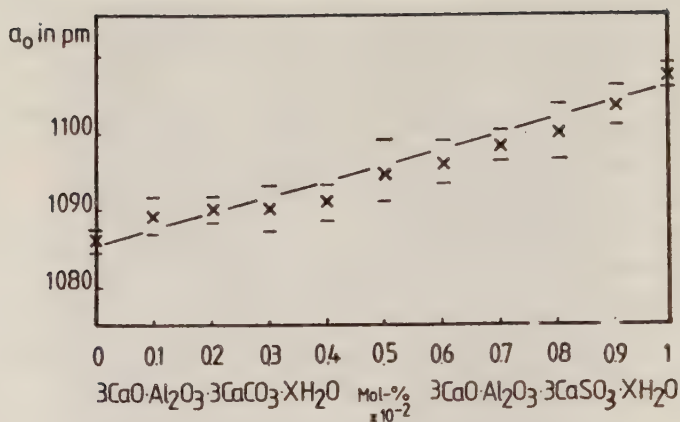


Abb.109: Verlauf der Gitterkonstante a_0 der Mischkristalle im System

$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaCO}_3 \cdot \text{nH}_2\text{O} - 3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_3 \cdot \text{nH}_2\text{O}$
bei 35 % r.F.

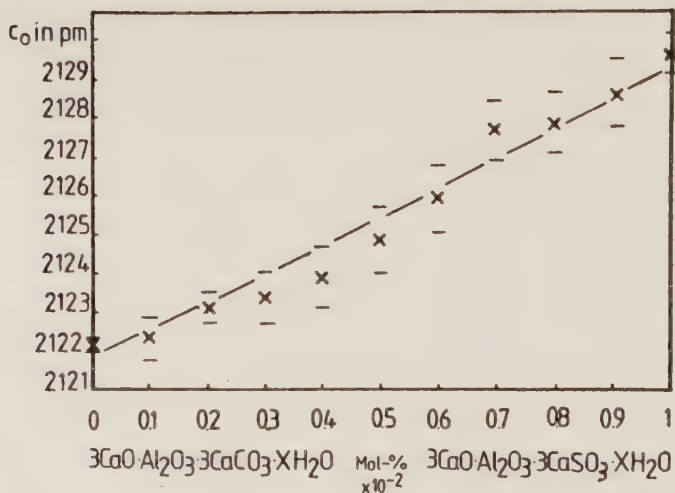


Abb.110: Verlauf der Gitterkonstante c_0 der Mischkristalle im System

$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaCO}_3 \cdot \text{nH}_2\text{O} - 3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_3 \cdot \text{nH}_2\text{O}$
bei 35 % r.F.

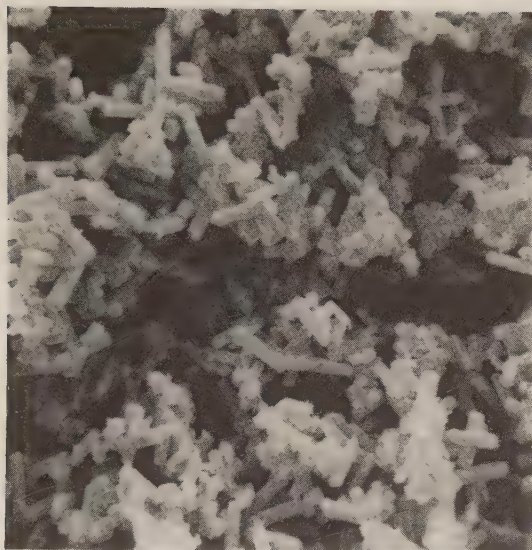


Bild 22: REM-Photo, Mischkristalle im System



Bildbreite : 30 μ

III. Untersuchungen im System $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ - $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ - $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

Die Komponenten des Systems stellen wichtige Verbindungen dar, die bei Einwirkung von in der Umwelt vorhandenen Stoffen auf Betonbauwerke entstehen können.

Wichtige Teilsysteme wurden im ersten Teil der Arbeit bereits abgehandelt :

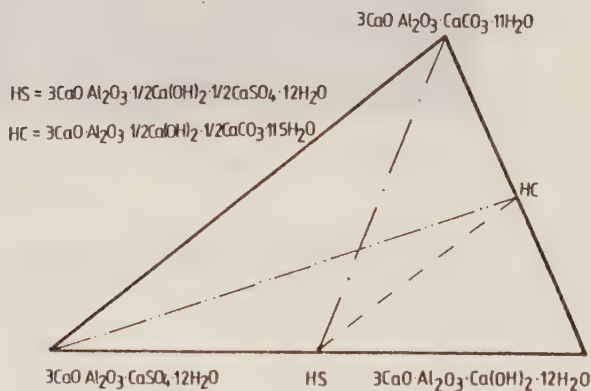


Abb.111: Teilsysteme im System $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ - $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ - $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

Die im System auftretenden Phasen wurden durch halb-quantitative Röntgenanalyse und über ihre berechneten Schichtabstände charakterisiert. Im System treten folgende Verbindungen auf :

1. $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
2. $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
3. $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
4. $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1/2\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot 1/2\text{CaCO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
5. $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1/2\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
6. $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (1-x) \text{CaSO}_4 \cdot (x) \text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

Die von LEA(1970) postulierten Mischkristalle der Zusammensetzung $\text{C}_3\text{A} \cdot (x) \text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot (y) \text{CaCO}_3 \cdot (1-x-y) \text{CaSO}_4 \cdot \text{aq}$ konnten nicht beobachtet werden. In weiten Bereichen des Systems liegen Mischungslücken zwischen den Komponenten vor. $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ und $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ bilden Mischkristalle im Teilsystem Monosulfat - Monocarbonat - Halbcarbonat - Halbsulfat.

Die Stabilitätsgebiete und Schichtdicken c' der Phasen des Systems sind in nachfolgenden Abbildungen zusammengefasst.

Monohydroxid tritt im Teilsystem $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ - $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1/2\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot 1/2\text{CaSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ - $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1/2\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot 1/2\text{CaCO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ auf. Die Schichtdicke bleibt konstant.

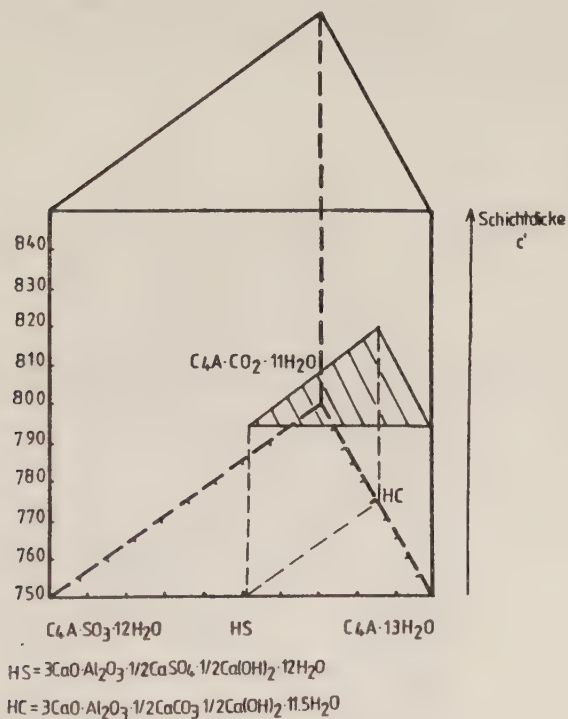


Abb. 113: Verlauf der Schichtdicke c' von $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ im System Monohydroxid - Monosulfat - Monocarbonat bei 35 ° r.F.

SO_4^{2-} - Ionen werden im System an Mischkristalle der Zusammensetzung $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (1-x)\text{CaSO}_4 \cdot (x)\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ gebunden. Als Grenzmischkristall tritt Halbsulfat auf.

Mischkristalle sind in Teilsystem

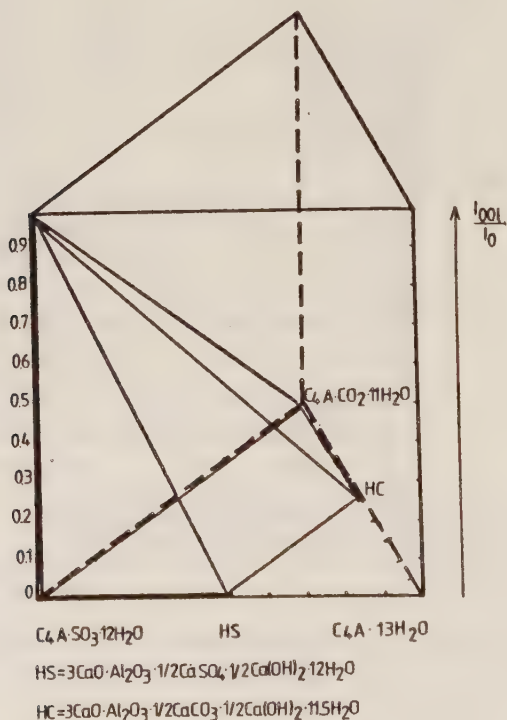
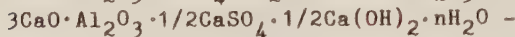
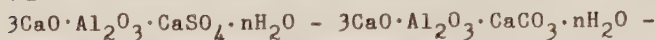


Abb. 114 : Halbquantitative röntgenographische Abschätzung der Menge an $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (1-x)\text{CaSO}_4 \cdot (x)\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ im System Monohydroxid - Monosulfat - Monocarbonat bei 35 % r.F. (ohne Halbsulfat).

(normiert auf $I_{001}/I_0 = 1$)

Mit zunehmendem Einbau von OH^- fällt die Schichtdicke c' von 893 pm auf 873 pm ab. Als Grenzmischkristall ist Halbsulfat in Teilsystem $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ - $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1/2\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot 1/2\text{CaCO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ - $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1/2\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot 1/2\text{CaSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ stabil (siehe Abb. 120 und Abb. 121). CO_3^{2-} wird nicht eingebaut.

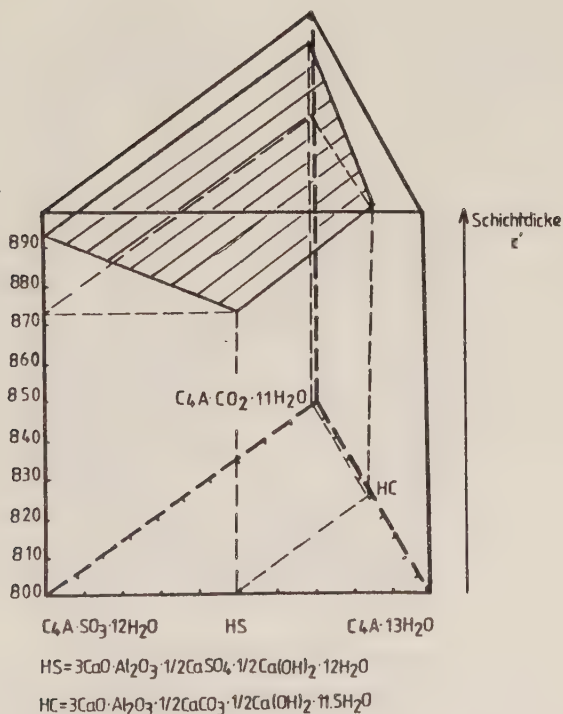


Abb. 115: Verlauf der Schichtdicke c' der sulfathaltigen Mischkristalle, einschließlich Monosulfat, aber ohne Halbsulfat, im System Monohydroxid - Monocarbonat - Monosulfat bei 35 % r.F.

Die Schichtdicke von $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ bleibt im gesamten System mit $c' = 768 \text{ pm}$ konstant.

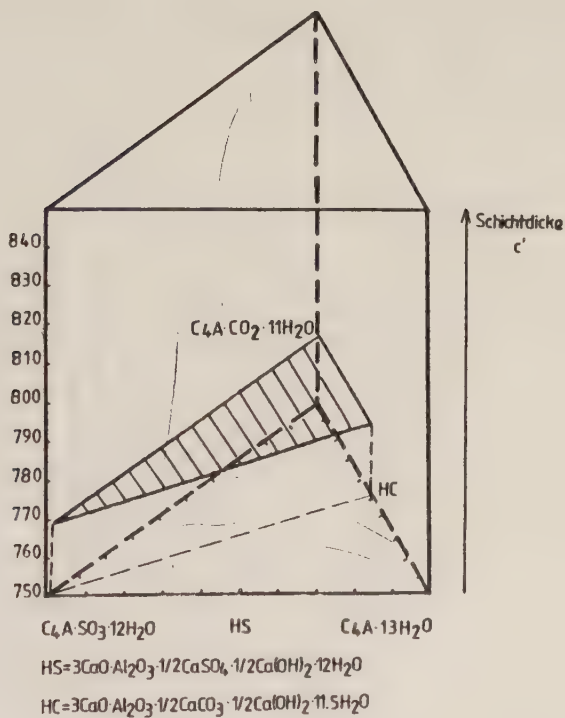


Abb.117: Verlauf der Schichtdicke c' von Monocarbonat im System Monohydroxid - Monosulfat - Monocarbonat bei 35 % r.F.

$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1/2\text{CaCO}_3 \cdot 1/2\text{Ca(OH)}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ kristallisiert im gesamten System. Im Teilsystem $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Ca(OH)}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} - 3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O} - 3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1/2\text{Ca(OH)}_2 \cdot 1/2\text{CaCO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ wird CO_3^{2-} nur in Halbcarbonat eingebaut - Im Teilsystem $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O} - 3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O} - 3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1/2\text{CaCO}_3 \cdot 1/2\text{Ca(OH)}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ wird CO_3^{2-} auch in Monocarbonat eingebaut.

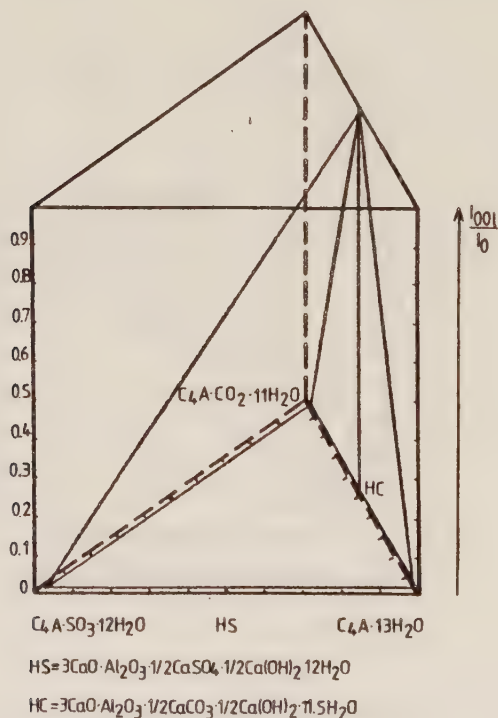


Abb. 118: Halbquantitative röntgenographische Abschätzung der Menge an Halbcarbonat im System Monohydroxid - Monosulfat - Monocarbonat bei 35 % r.F. (normiert auf $I_{001}/I_0 = 1$)

Die Schichtdicke von Halbecarbonat bleibt im gesamten System mit $c' = 820$ pm konstant.

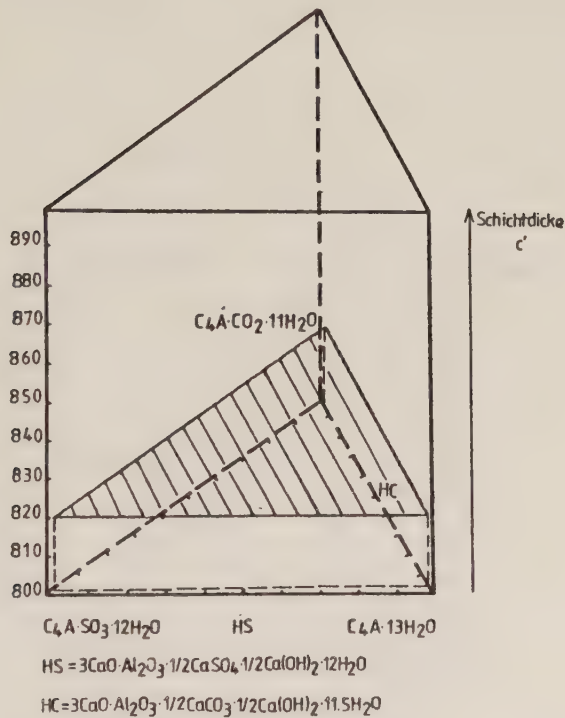


Abb.119: Verlauf der Schichtdicke c' von Halbecarbonat im System Monhydroxid - Monosulfat - Monocarbonat bei 35 % r.F.

Die Schichtdicke c' von Halbsulfat bleibt im gesamten System mit $c' = 825$ pm konstant.

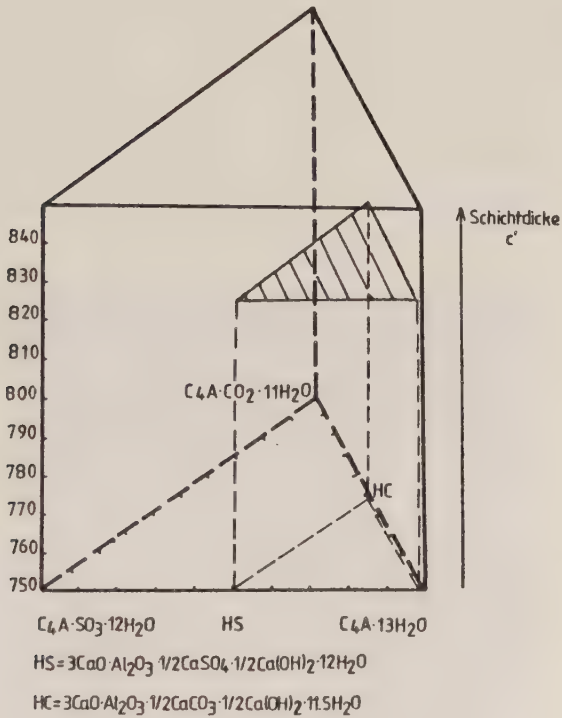
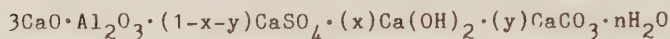
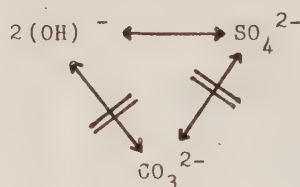


Abb.121: Verlauf der Schichtdicke c' von Halbsulfat im System Monohydroxid - Monosulfat - Monocarbonat bei 35 % r.F.

Im System $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O} - 3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} - 3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ werden Mischkristalle nur von den Komponenten Monosulfat und Monohydroxid gebildet. Mischkristalle der Zusammensetzung



werden nicht stabil. CO_3^{2-} wird in $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ und $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1/2\text{CaCO}_3 \cdot 1/2\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ fixiert. Folgendes Schema zeigt die Zwischenschichtanionen und die Möglichkeit des gegenseitigen Ersatzes in Calciumaluminathydraten :



Sulfathaltige Calciumaluminathydrate sind stabil bei Einwirkung von carbonathaltigen Lösungen. SO_4^{2-} wird aus den Verbindungen nicht freigesetzt ohne diese vollständig zu zerstören.

IV. Technisch wichtige laminare Calciumaluminatyhydrate

1. $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$

Das in der Zementchemie nach seinem Entdecker FRIEDEL auch "Friedel'sches Salz" genannte Monochlorid kristallisiert bei Raumtemperatur als α - Phase und wandelt sich bei 35°C reversibel in eine β -Phase um. Es kann bei Einwirkung Cl-haltiger Lösungen auf Beton entstehen. (CHATTERJI, 1978).

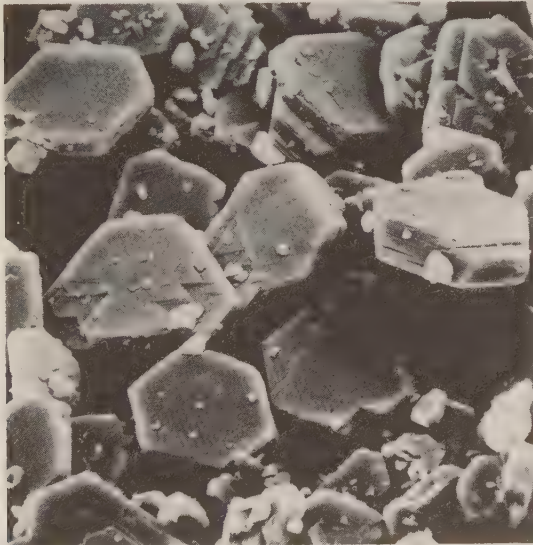


Bild 23 : REM-Photo von $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
Reaktionsteperatur : 120°C , Reaktions-
zeit : 1 Monat, Bildbreite 100 μ



Bild 24 : REM-Photo von $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
Züchtungstemperatur : 25°C , Reaktions-
zeit : 360 Tage , Bildbreite : $75\ \mu$

Mittels DSC wurde die Temperatur für das Gleichgewicht
 $\alpha\text{-}3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ zu
 $35 \pm 3^\circ\text{C}$ bestimmt. Bei 100°C erfolgt die Entwässerung
der Zwischenschicht. Bei weiterer Temperaturerhöhung
auf 350°C zerfallen auch die Schichten $\text{Ca}_2\{\text{Al}(\text{OH})_6\}^+$
und es entstehen röntgenamorphe Phasen.

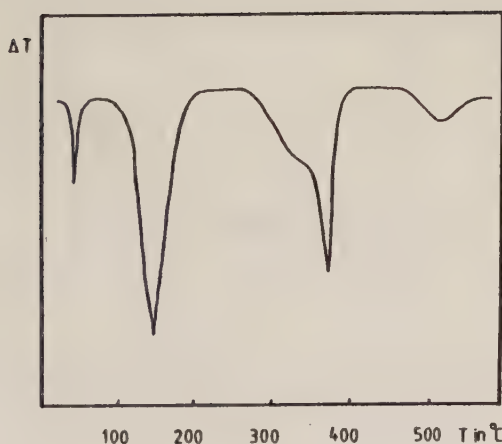


Abb.122 : DSC-Aufnahme von $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
 Aufheizgeschw. : $10^\circ\text{C}/\text{min.}$, Spülgas : -
 Empfindlichkeit : $1\text{V}/\text{inch}$

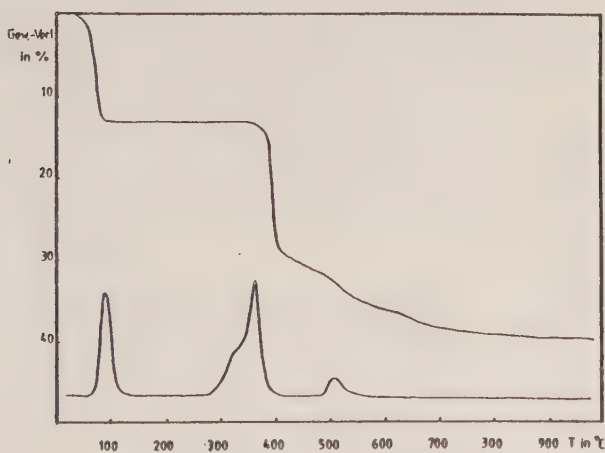
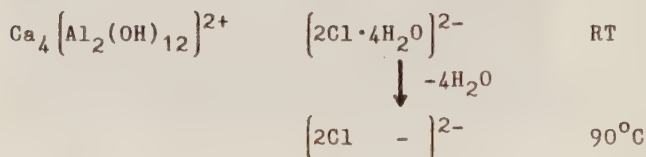


Abb.123 : TG-Aufnahme von $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
 Aufheizgeschwindigkeit : $1^\circ\text{C}/\text{min.}$,
 Spülgas : N_2 von 35 % r.F.
 Empfindlichkeit : $1 \text{ mg}/\text{inch}$

Temp. in °C	Gew.-Verl. in %	Restwassergehalt
RT	-	10
95	12.9	6
370	25.7	beginnende Entwässerung der Hauptschicht
510	28.9	
1000	39.7	

Tab. 4 : Entwässerungsverhalten von $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$

Entwässerungsschema von $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$:



Die Phasenumwandlung und das Dehydratationsverhalten von Monochlorid konnte bis 380°C mit der Röntgenheizkamera verfolgt werden. Bei höheren Temperaturen wird die Verbindung röntgenamorph.

Temp. in °C	H ₂ O-Gehalt	d ₀₀₁ in pm
25	10	789
35	10	782
90	6	690
320	-	550

Tab. 5 : Basisabstände der Dehydratationsstufen von $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$

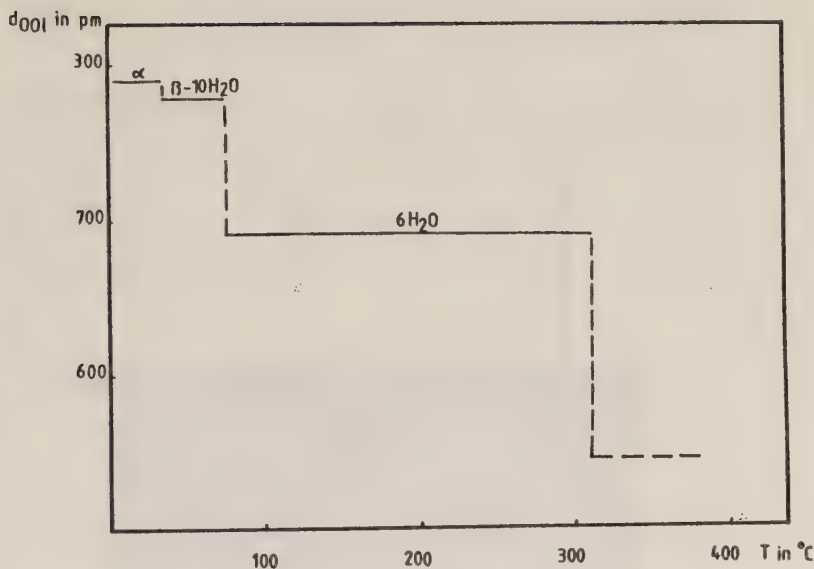


Abb. 124 : d_{001} -Werte der Dehydratationsstufen von $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$

Zur Überprüfung der Zusammensetzung wurde eine chemische Analyse durchgeführt :

Gehalt (gew.-%)	berechnet	gemessen
CaO	37.1	37.6
Al ₂ O ₃	18.2	17.7
Cl ₂	12.6	12.6
H ₂ O	32.1	32.0

Die Daten der infrarotspektroskopischen Analyse sind in Abb. 125 und Tab. 6 zusammengefasst.

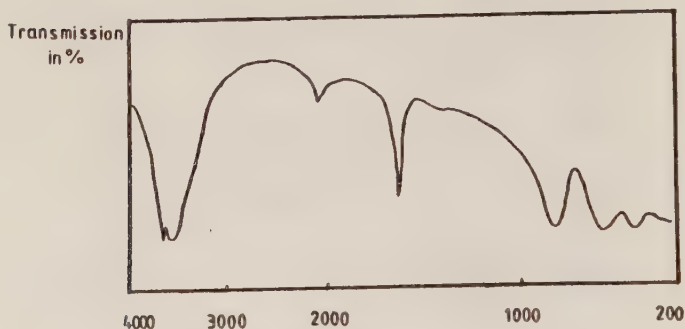
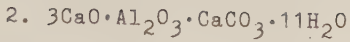


Abb.125 : IR-Spektrum von $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

Wellenzahl (cm^{-1})	Zuordnung der Schwingung
290 420	Ca - O Schwingungen
510 650 790	Al - O Schwingungen und Metall - OH Schwingungen
1420 1620	intensitätsschwache $\nu_3\text{-CO}_3^{2-}$ - Schwingung $\nu_2\text{-H}_2\text{O}$ Deformation
3475	Valenzschwingung des Zwischenschicht- H_2O
3630	OH-Schwingung der Hauptschicht

Tab. 6 : IR-Frequenzen von $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$



Monocarbonat kristallisiert im System $\text{C}_4\text{AH}_x - \text{C}_4\text{A} \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{H}_x$ ab 0.6 Mol-% $\text{CO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (FISCHER, 1977). Bei 60°C ist $\text{C}_4\text{A} \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{H}_x$ die einzige stabile laminare Phase im System.

Durch Bevorzugung einer Wachstumsrichtung bilden sich langgestreckte Kristalle aus.



Bild 25 : REM-Photo von $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
Bildbreite : 30 μ

Die DSC-Aufnahme von Monocarbonat zeigt im Temperaturbereich bis 600°C, 6 ausgeprägte endotherme Maxima. Die Entwässerung der Zwischenschicht erfolgt im Temperaturbereich bis 130°C.

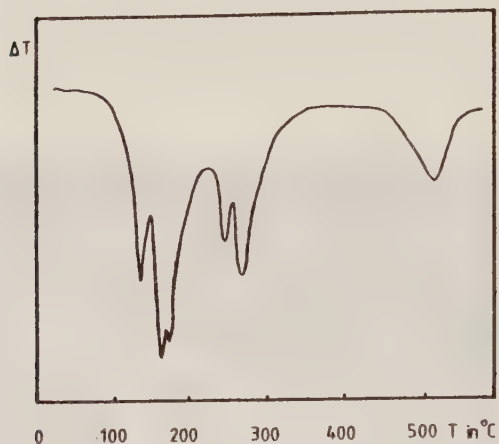


Abb.126 : DSC-Aufnahme von $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
 Aufheizgeschw. : 10°C/min, Spülgas : -
 Empfindlichkeit : 1V/inch

Thermogravimetrisch lassen sich zwei niedrigere Hydratstufen nachweisen.

Temp. in °C	Gew.-Verl. in %	Restwassergehalt
RT	-	11
100	6.5	9
130	16.5	6
235	26.3	Entwässerung der Hauptschicht
1000	41.1	

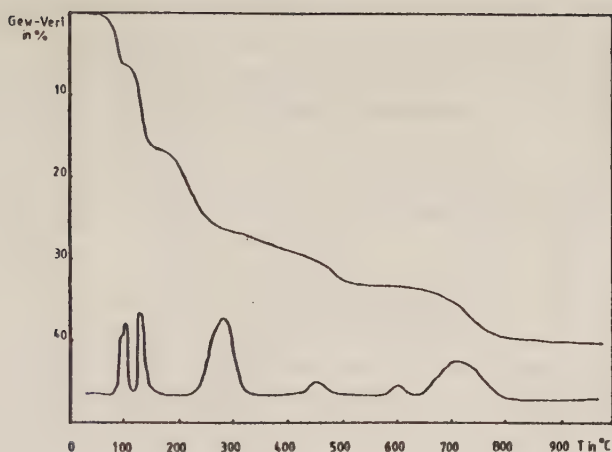
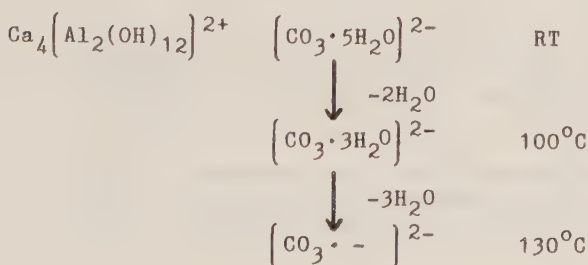


Abb.127: TG-Aufnahme von $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$
 Aufheizgeschw. : $1^\circ\text{C}/\text{min}$, Spülgas : N_2
 mit 35 % r.F., Empfindlichkeit : $5\text{mg}/\text{inch}$

Entwässerungsschema von $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$:



Der Vergleich mit den Literaturdaten von FISCHER und KUZEL (1982) erbringt völlige Übereinstimmung der Ergebnisse.

Röntgenographisch können bei Temperaturerhöhung 2 Hydratstufen nachgewiesen werden. Bei weiterer Erhöhung der Temperatur wird die Hauptschicht zersetzt und die Probe wird röntgenamorph.

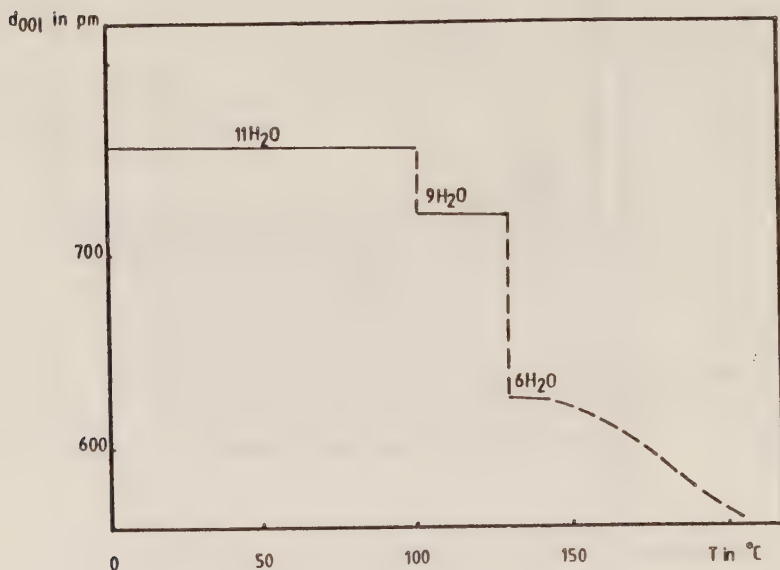


Abb.128 : d_{001} -Werte der Dehydratationsstufen von $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$

Temp. in $^{\circ}\text{C}$	H_2O -Gehalt	d_{001} in pm
RT	11	755
100	9	721
130	6	635

Die Überprüfung der chemischen Zusammensetzung erbrachte folgendes Resultat :

Gehalt (Gew.-%)	berechnet	gemessen
CaO	39.5	39.4
Al ₂ O ₃	17.9	17.6
CO ₂	7.7	
H ₂ O	34.9	41.1

Abb. 129 zeigt das Infrarotabsorptionsspektrum von Monocarbonat. Die $\nu_3\text{-CO}_3^{2-}$ -Bande ist in zwei, nahezu intensitätsgleiche Banden aufgespalten und die $\nu_1\text{-CO}_3^{2-}$ -Bande wird ebenfalls registriert.

Die trikline Symmetrie von Monocarbonat und die Verzerrung der Carbonatgruppe durch Wasserstoffbrückenbindung, können als Erklärung herangezogen werden.

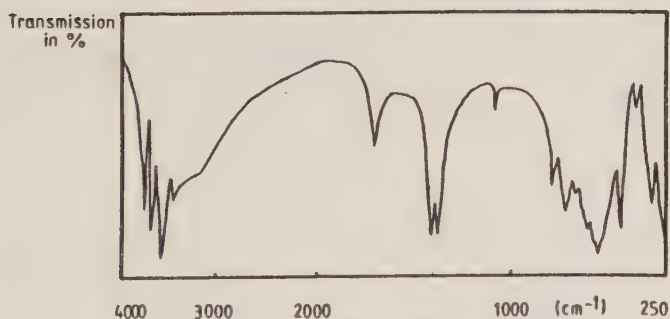


Abb.129 : IR-Spektrum von $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$

Wellenzahl (cm^{-1})	Zuordnung der Schwingung
290 ⋮ 420 450 ⋮ 950	Ca - O Schwingungen Al - O Schwingung, und Me - OH Schwingung
1062	$\nu_1\text{-CO}_3^{2-}$ -Valenzschwingung
1360 1425	$\nu_2\text{-CO}_3^{2-}$ -Valenzschwingung
1635	$\nu_2\text{-H}_2\text{O}$ -Deformationsschwingung
2980 ⋮ 3560	Valenzschwingung des Zwischen- schichtwassers
3625 3680	OH-Schwingung der Hauptschicht

Tab. 7 : IR-Frequenzen von $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$

3. $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$

Sulfathaltige Calciumaluminathydrate spielen bei der Erhärtung von Portlandzement eine wichtige Rolle als Abbindeverzögerer. Monosulfat ist die am besten bekannte Verbindung der Calciumaluminathydrate. Die Struktur wurde von ALLMANN(1977) gelöst und gilt als Modell für alle anderen Calciumaluminathydroxisalze.

In Abb. 130 ist das komplexe Entwässerungsverhalten von $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ dargestellt. Die Dehydratation beginnt bei 50°C . Zahlreiche weitere Hydratstufen können nachgewiesen werden. Der Übergang der Entwässerung der Zwischenschicht zur Entwässerung der Hauptschicht beginnt bei 250°C .

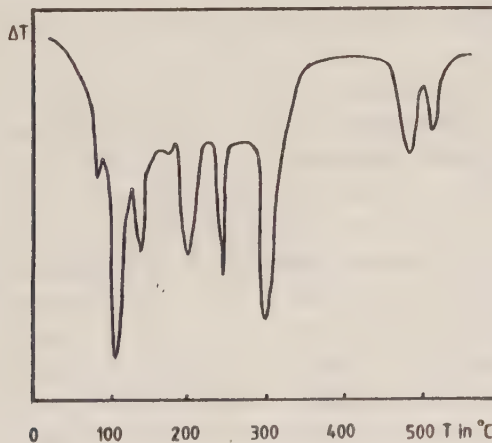


Abb. 130 : DSC-Aufnahme von $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$
Aufheizgeschw. $10^\circ\text{C}/\text{min}$, Spülgas : -
Empfindlichkeit : 1V/inch

Thermogravimetrisch können folgende Hydratstufen von Monosulfat bestimmt werden :

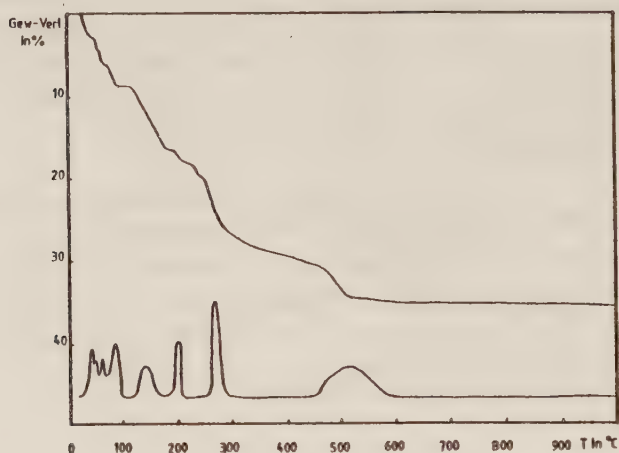


Abb.131 : TG-Aufnahme von $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$
 Aufheizgeschw. $0.5^\circ\text{C}/\text{min}$, Spülgas : -
 Empfindlichkeit : 5 mg/inch

Temp. in $^\circ\text{C}$	Gewichtsverl. in %	Restwassergehalt
RT	-	12
43	3.1	11
57	4.6	10.5
68	6.0	10
87	8.7	9
145	16.6	7
200	17.3	6
240	19.4	
275	28.7	Zerstörung der Hauptschicht
1000	34.6	

Der Vergleich der Hydratstufen mit Literaturdaten von DOSCH (1962) und KUZEL(1966) erbringt folgendes Resultat:

DOSCH	KUZEL	d. Arbeit
12H ₂ O	12H ₂ O	12H ₂ O
		11H ₂ O
	10.5H ₂ O	10.5H ₂ O
10H ₂ O		10H ₂ O
	9H ₂ O	9H ₂ O
8H ₂ O		
		7H ₂ O
	6H ₂ O	6H ₂ O

Tab. 8 : Literaturvergleich der Entwässerungsstufen von $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$

Bei Temperaturen oberhalb 40°C und Luftfeuchten die größer 90 % sind bildet sich eine H₂O-reiche Verbindung der Zusammensetzung $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$. Von TURRIZIANI wird darüberhinaus bei 0°C und hohen Luftfeuchten ein 16-Hydrat beschrieben.

Röntgenographisch ließen sich zahlreiche Hydratstufen ebenfalls stabilisieren, allerdings konnten einige Hydratstufen mit eng begrenztem Stabilitätsfeld nur durch schwache Röntgenreflexe nachgewiesen werden. Deutlich erkennbar sind jedoch die stabilen Hydrate mit 9H₂O bzw. 10.5 H₂O.

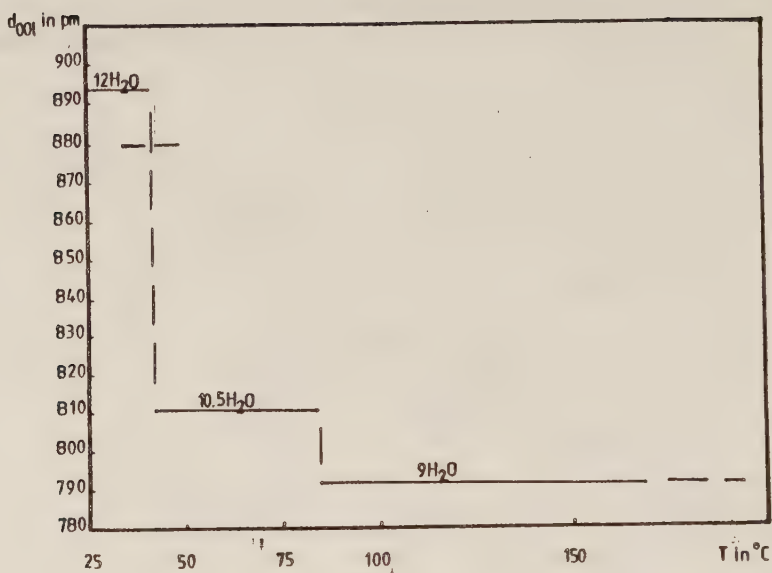


Abb.132 : d_{001} -Werte der Dehydratationsstufen von $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$

Temp. in °C	H ₂ O-Gehalt	d_{001} in pm
RT	12	894
45	11	879
55	10.5	810
80	9	791

Die Hydratstufen mit 7 bzw. $6\text{H}_2\text{O}$ konnten röntgenographisch nicht mehr nachgewiesen werden, da die Entwässerung der Zwischenschicht sofort in die Entwässerung der Hauptschicht übergeht. Monosulfat wird deshalb bei 180°C röntgenamorph.

Die infrarotspektroskopische Untersuchung von Monosulfat lieferte neue zusätzliche Daten zur Struktur der Calciumaluminathydrate. In Hochauflösungsspektren konnten Aufspaltungen von Banden beobachtet werden, die nur durch Symmetrierniedrigung der Baugruppen erklärt werden können. Die Aufspaltung dieser Banden kann in Übersichtsspektren nicht mehr aufgelöst werden. Bei Monosulfat kann die Aufspaltung der $\nu_3\text{-SO}_4^{2-}$ Schwingung in ein Triplett und die verbotene $\nu_1\text{-SO}_4^{2-}$ Schwingung registriert werden. Die Schwingungen $\nu_2\text{-SO}_4^{2-}$ und $\nu_4\text{-SO}_4^{2-}$ werden bei Calciumaluminathydraten sehr stark von Metall-Sauerstoff-Schwingungen überlagert, und deshalb wegen der Verwechslungsmöglichkeit nicht näher erläutert. Nach ADLER und KERR (1965) ist die Eigensymmetrie der Sulfatgruppe im gebundenen Zustand, falls die ν_3 -Bande dreifach aufspaltet und gleichzeitig $\nu_1\text{-SO}_4^{2-}$ beobachtet wird, monoklin oder triklin.

Punktgruppe	Anzahl der beobachtbaren Schwingungen von SO_4^{2-}			
	ν_3	ν_1	ν_4	ν_2
$\bar{4}3m$	1	0	1	0
$\bar{4}2m$	2	0	2	0
3m	2	1	2	1
222	3	0	3	0
2/m	3	1	3	1
2	3	1	3	2
m	3	1	3	2
1	3	1	3	2

Tab. 9 : Schwingungen der Sulfatgruppe als Funktion der Eigensymmetrie (nach ADLER und KERR(1965))

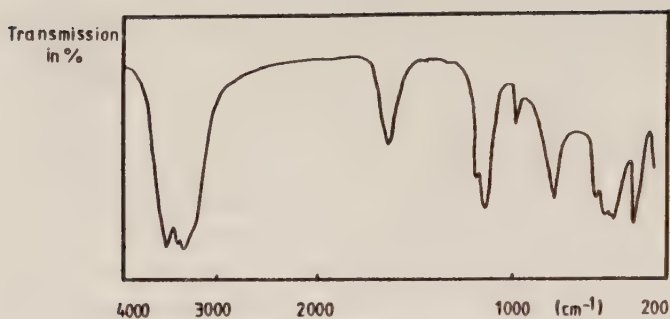


Abb.133 : IR-Spektrum von $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$

Wellenzahl in cm^{-1}	Zuordnung der Schwingung
290	Ca - O Schwingungen
415	
530	Al - O Schwingungen, Metall -OH Schwingung
780	
780	ν_4 - SO_4 -Schwingung(spaltet auf, wird aber z.T. überlagert)
975	ν_1 - SO_4^{2-} -Schwingung
1095	ν_3 - SO_4^{2-} -Schwingung
1105	
1150	
1650	ν_2 - H_2O -Deformationsschwingung
3100	Valenzschwingung des Zwischen- schichtwassers
3600	
3650	OH-Schwingung der Hauptschicht

Tab. 10 : IR-Frequenzen von $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$

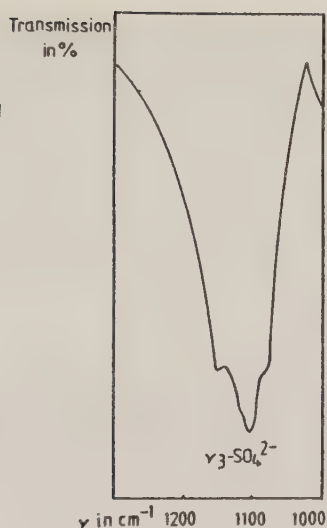


Abb. 134 : Ausschnitt aus dem Hochauflösungsspektrum von $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (Aufspaltung von $\nu_3\text{-SO}_4^{2-}$ in ein Triplett)

Der Reaktionsablauf in Abhängigkeit von der SO_4^{2-} -Ionenkonzentration kann wie folgt beschrieben werden :

1. Hohe Sulfationenkonzentration:
Als Primäres Kristallisationsprodukt wird die sulfatreiche Verbindung Ettringit gebildet.
2. Fortschreitende Reaktion, fallende Sulfatkonzentration in der Lösung:
Anstelle von Sulfatettringit wird die laminare Verbindung Monosulfat gebildet.
3. Fortschreitende Reaktion, weiter fallende Sulfationenkonzentration in der Lösung:
Der primär gebildete Ettringit wird zerstört und es wird die laminare Phase Monosulfat gebildet.
4. Im Gleichgewichtsfall ist bei stöchiometrischer Einwaage das Reaktionsprodukt Monosulfat.

5. Ist die Lösung nicht stöchiometrisch im Verhältnis von Monosulfat, so werden im weiteren Mischkristalle zwischen Monosulfat und Monohydroxid gebildet.

In den folgenden rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen ist der beschriebene Reaktionsablauf aufgezeigt :



Bild 26: REM-Aufnahme von Ettringitkristallen auf Monosulfat (Zwischenstadium von 1 und 2)
Bildbreite : 250 μ



Bild 27 : REM-Aufnahme von Monosulfat, etwas Ettringit ist noch vorhanden, erste Negative von Ettringit sind zu sehen (Stadium 3)
Bildbreite : 100 μ



Bild 28 : REM- Photo : Ettringitnegativ auf Monosulfat
Bildbreite : 25 μ

4. $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$

Sulfithaltige Calciumaluminathydrate haben in letzter Zeit verstärktes Interesse gefunden, da sie stabilisierend auf Tonerdezementen wirken sollen (OFFENLEGUNGSSCHRIFT 2600769).

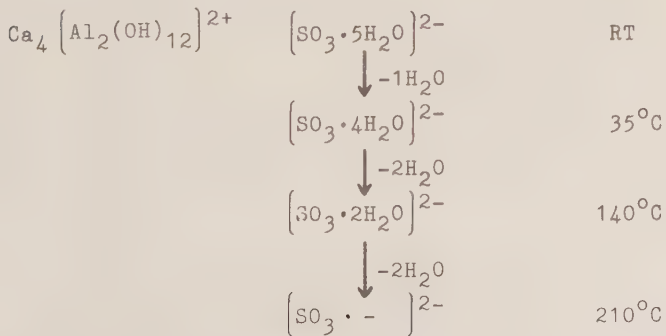


Bild 29: REM -Photo von $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$
Bildbreite : 23 μ



Bild 30 : Rem-Photo von $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$
 Bildbreite : 25 μ

Dehydratationsschema von $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$:



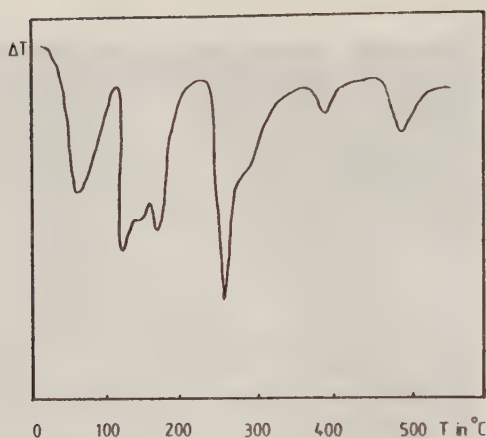


Abb.135 : DSC-Aufnahme von $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$
 Aufheizgeschw. : $10^\circ\text{C}/\text{min}$, Spülgas : -
 Empfindlichkeit : $1\text{V}/\text{inch}$

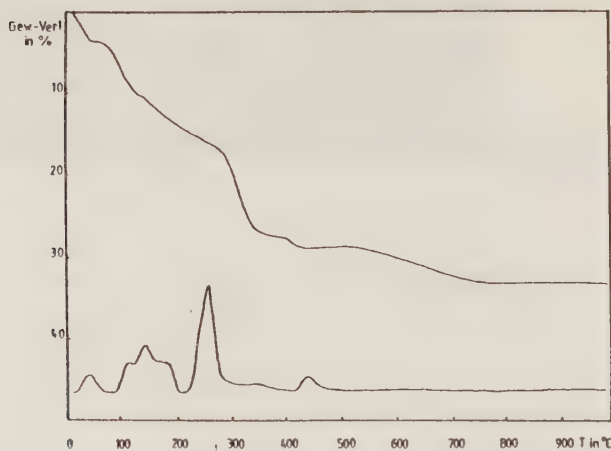


Abb.136 : TG-Aufnahme von $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$
 Aufheizgeschw. : $1^\circ/\text{min}$, Spülgas : N_2
 von 35 % r.F. , Empfindlichkeit $5 \text{ mg}/\text{inch}$

Temp. in °C	Gew.-Verl. in %	Restwassergehalt
RT	-	11
35	2.9	10
120	10.4	8
210	15.6	6
470	29.2	Entwässerung der
1000	32.2	Hauptschicht

In TG-Aufnahmen ist bei Temperaturen oberhalb 600°C leichte Gewichtszunahme zu registrieren. Ein Teil der SO_3^{2-} -Ionen wird zu SO_4^{2-} -Ionen oxydiert. Die Abgabe des Zwischenschichtwassers findet jedoch bei niedriger Temperatur statt, so daß sich beide Reaktionen nicht überlagern. Röntgenographisch können alle Hydratstufen nachgewiesen werden. Bei 80°C werden schwache Reflexe einer unbekannten Hydratstufe registriert. Es könnte sich um die von FISCHER(1977) beschriebene Hydratstufe mit 9 H_2O handeln.

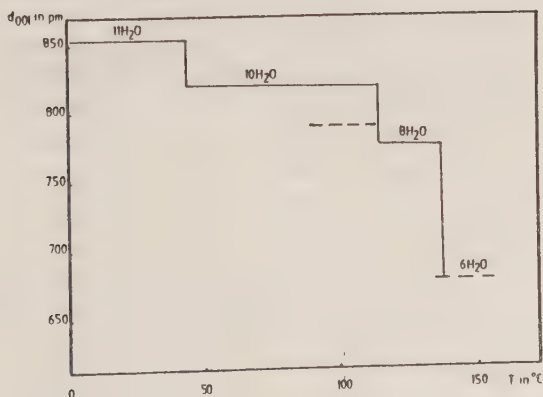


Abb.137 : d_{001} -Werte der Dehydratationsstufen von $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$

Temperatur in °C	H ₂ O-Gehalt	d ₀₀₁ in pm
RT	11	854
45	10	823
(80	9	790)
115	8	775
140	6	680

In Abb. 138 ist das Infrarot-Spektrum von $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ dargestellt. Die Oxydation von SO_3^{2-} zu SO_4^{2-} kann bei vorsichtiger Präparation vermieden werden.

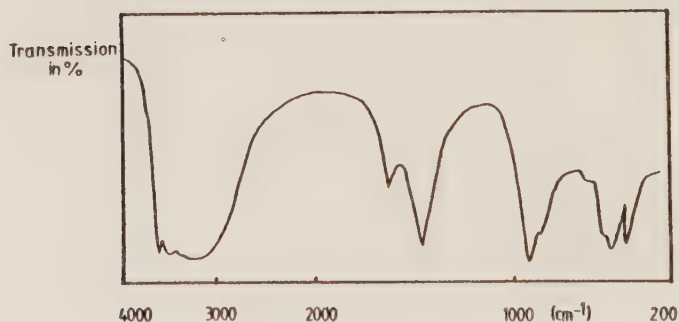
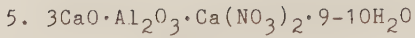


Abb. 138 : IR-Aufnahme von $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$

Wellenzahl in cm^{-1}	Zuordnung der Schwingung
310 ⋮ 415	Ca - O Schwingungen
515 865 915 955	Al - O Schwingungen und Metall - OH Schwingungen
1400 1640	ν_3 -SO ₃ - Schwingung ν_2 - H ₂ O -Deformationsschwingung
3200 ⋮ 3600	Valenzschwingung des Zwischen- schichtwassers
3650 3680	OH-Schwingung der Hauptschicht

Tab.11 : IR-Frequenzen von $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$



Mononitrat kann bei Einwirkung nitrathaltiger Lösungen auf Beton entstehen (ZIVICA 1971).

Nach Röntgenuntersuchungen kristallisiert Mononitrat in der Raumgruppe $P3$ oder $P\bar{3}$ (KUZEL 1970).

Mononitrat ist das einzige bisher bekannte Calcium-aluminiumhydroxisalz, das optisch einachsiger positiv ist.

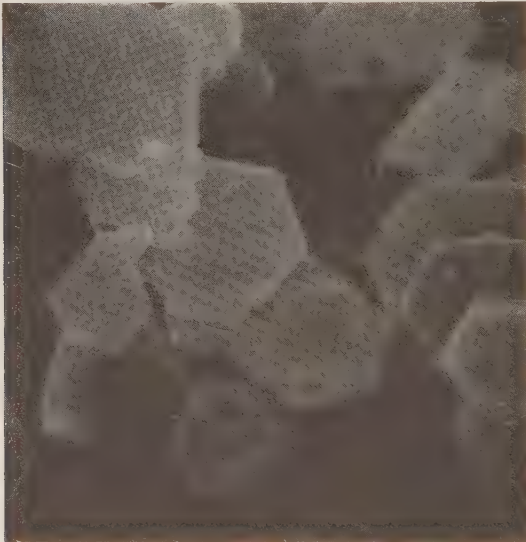


Bild 31: REM -Photo von $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
Bildbreite : 25 μ



Bild 32 :REM -Photo von $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
Bildbreite : 25 μ

Bei Temperaturerhöhung verhält sich Mononitrat ähnlich dem Monochlorid. Es können zwei Hydratstufen unterschieden werden. Der H₂O-Gehalt der Verbindung konnte in vielen Versuchen zu 9-10 H₂O bestimmt werden.

H ₂ O-Gehalt	Literaturstelle
9	AHMED, DENT GLASSER; TAYLOR
9.3	MYLIUS
9.5	KUZEL
9 - 10	d. Arbeit

Tab.12 : Vergleich der H₂O-Gehalte von Mononitrat

Das sehr komplexe Dehydratationsverhalten wird sehr ausführlich von KUZEL(1969) diskutiert. KUZEL beschreibt verschiedene Dehydratationsprodukte bei verschiedenen Methoden der Entwässerung.

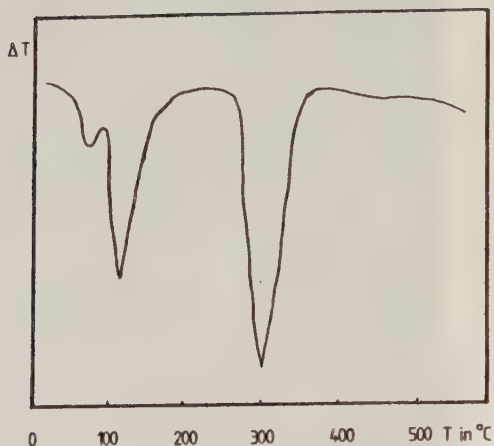


Abb. 139 : DSC-Aufnahme von $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
 Aufheizgeschw. : $10^\circ\text{C}/\text{min}$, Spülgas : -
 Empfindlichkeit : 1V/inch

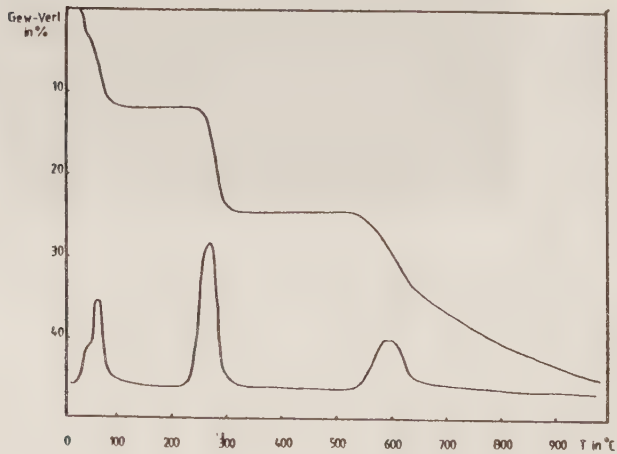
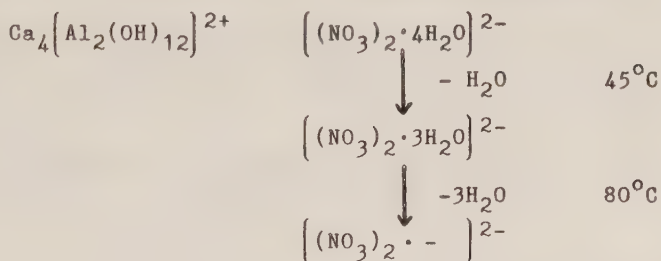


Abb. 140 : TG-Aufnahme von $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
 Aufheizgeschw. : $1^\circ/\text{min}$, Spülgas : N_2
 von 35 % r.F., Empfindlichkeit : 5 mg / inch

Temperatur in °C	Gew.-Verl. in %	Restwassergehalt
RT	-	10
45	3.1	9
78	11.7	6
275	24.2	Zerstörung der Hauptschicht
550	36.2	
1000	45.3	

Dehydratationsschema von $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$:



In Abb. 141 ist die Röntgenheizkurve von Mononitrat dargestellt. $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6 \cdot \text{NO}_3$ ist im Temperaturbereich von 80°C bis 230°C stabil. Bei höheren Temperaturen wird die Hauptschicht zerstört.

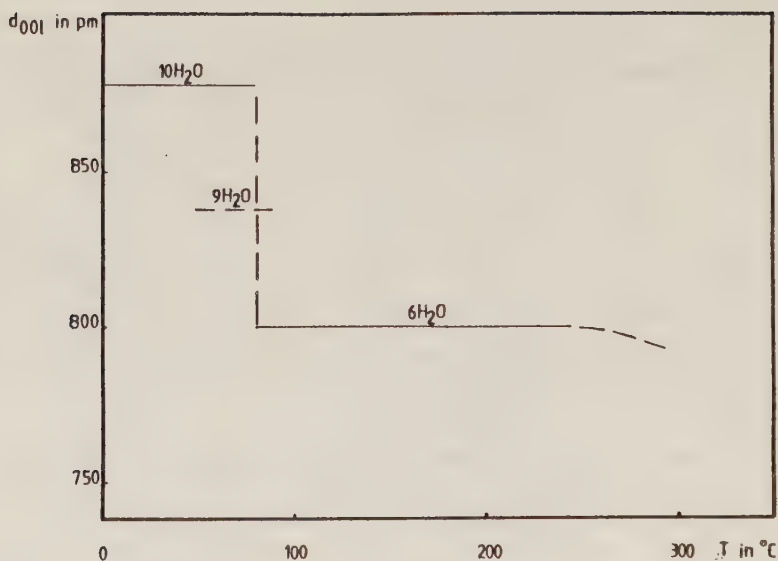


Abb.141 : d_{001} -Werte der Dehydratationsstufen von $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$

Temperatur in °C	H ₂ O-Gehalt	d ₀₀₁ in pm
RT	10	875
(55	9	840)
75	6	801

Im Infrarotspectrogramm sind Aufspaltungen der $\nu_3\text{-NO}_3^-$ -Bande nachzuweisen. Weitere Untersuchungen sind notwendig um Symmetrierniedrigung wie beim Monocarbonat festzustellen. Die Ergebnisse sind in Abb. 142 und Tab.13 zusammengefasst.

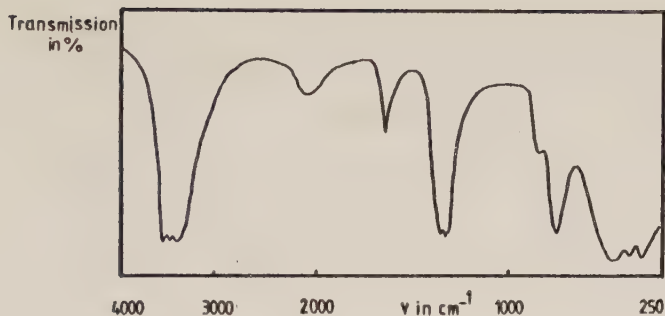
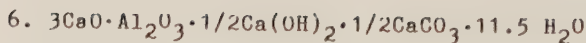


Abb. 142 : IR-Aufnahme von $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

Wellenzahl in cm^{-1}	Zuordnung der Schwingung
320 ⋮ 410	Ca - O Schwingungen
450 ⋮ 605 780	Al - O Schwingungen und Metall - OH Schwingungen
1380	ν_3 - NO_3 -Schwingung
1615	ν_2 - H_2O -Deformationsschwingung
3380 ⋮ 3600	H_2O -Schwingung des Zwischen- schichtwassers
3620	OH-Schwingung der Hauptschicht

Tab. 13 : IR-Frequenzen von $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$



Halbcarbonat wird im System $\text{C}_4\text{AH}_x - \text{C}_4\text{A} \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{H}_x$ als intermediäre Phase gebildet (FISCHER 1977).

Halbcarbonat ist temperaturempfindlich und ist bei 60° instabil.

Die DSC-Aufnahme zeigt mehrere endotherme Maxima, die der Entwässerung der Zwischenschicht und bei Temperaturen über 200°C der Zerstörung der Hauptschicht zuzuordnen sind.

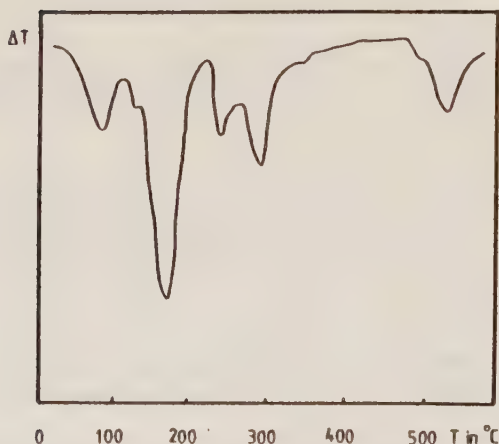


Abb.143 : DSC-Aufnahme von Halbcarbonat- $\text{C}_4\text{A} \cdot 1/2\text{CO}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ -
 Aufheizgeschw. : $10^\circ\text{C}/\text{min}$, Spülgas : -
 Empfindlichkeit : $1\text{V}/\text{inch}$

Folgende Hydratstufen können nachgewiesen werden :

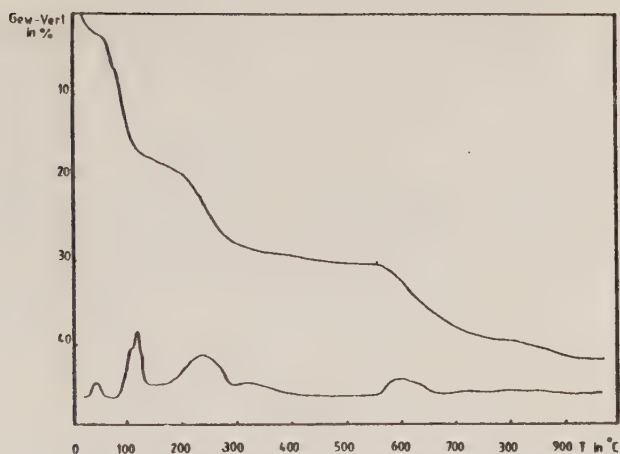
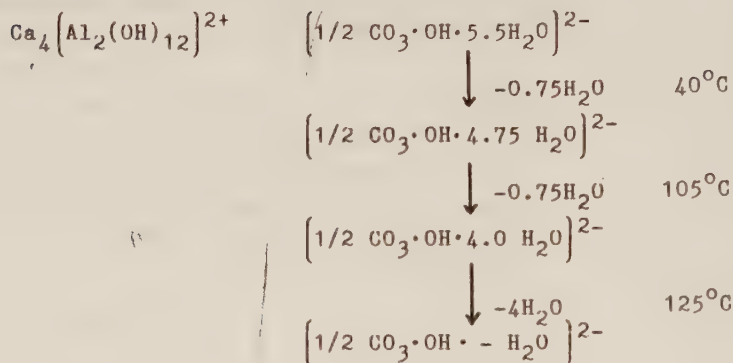


Abb.144 : TG-Aufnahme von $C_4A \cdot \frac{1}{2}CO_2 \cdot 12H_2O$
 Aufheizgeschw. : $1^\circ C/min$, Spülgas : N_2
 von 35 % r.F. ; Empfindlichkeit : $5mg/inch$

Temperatur in $^\circ C$	Gew.-Verl. in %	Restwassergehalt
RT	-	12
40	3.1	11.25
105	6.2	10.5
125	17.9	6.5
600	30.6	Zerstörung der Hauptschicht, OH- und CO_2 -Verlust
1000	41.9	

Dehydratationsschema von $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1/2\text{CaCO}_3 \cdot 1/2\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot 11.5\text{H}_2\text{O}$:



Die Basisabstände der einzelnen Hydratstufen sind in Abb. 145 zusammengefasst (oxydische Schreibweise von Halbcarbonat).

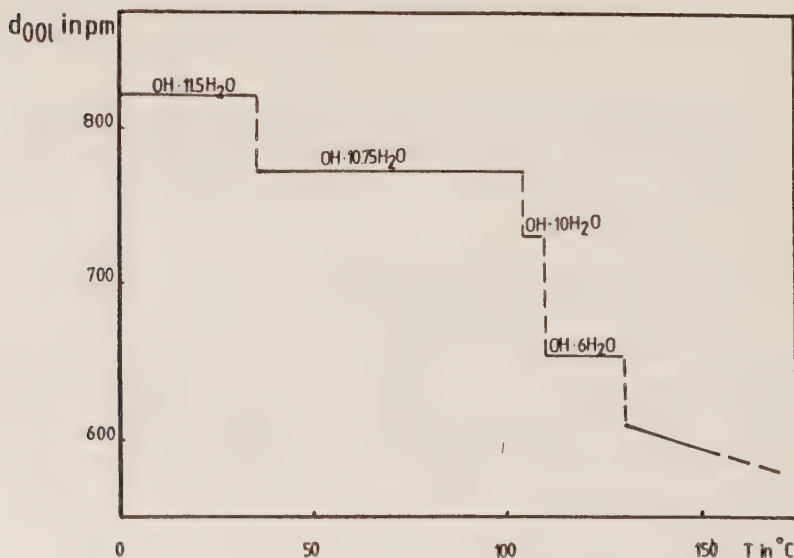


Abb. 145: d_{001} -Werte der Dehydratationsstufen von $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1/2\text{CaCO}_3 \cdot 1/2\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot 11.5\text{H}_2\text{O}$

Temperatur in °C	H ₂ O-Gehalt	d ₀₀₁ in pm
RT	12	820
40	11.25	770
105	10.5	720
120	6.5	660

Die beiden carbonathaltigen Calciumaluminathydrate Monocarbonat und Halbcarbonat lassen sich auch infrarotspektroskopisch sehr gut unterscheiden, da im Halbcarbonat keine Aufspaltung von $\nu_3\text{-CO}_3^{2-}$ zu registrieren ist.

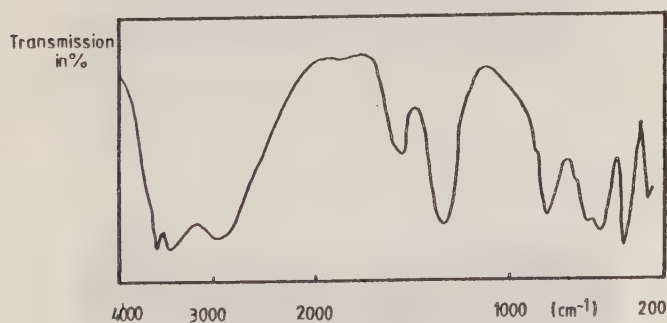


Abb. 146 : IR-Aufnahme von $\text{C}_4\text{A} \cdot 1/2\text{CO}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$

Wellenzahl in cm^{-1}	Zuordnung der Schwingung
290 ⋮ 420	Ca - O Schwingungen
530 570 770 890	Al - O Schwingungen und Metall - OH - Schwingungen
1400 1620 2800	$\nu_3\text{-CO}_3^{2-}$ Schwingung $\nu_2\text{-H}_2\text{O}$ -Schwingung Valenzschwingung des Zwischen- schichtwassers
3600 3680	OH-Schwingung der Hauptschicht

Tab.14 : IR-Frequenzen von $\text{C}_4\text{A} \cdot 1/2\text{CO}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$

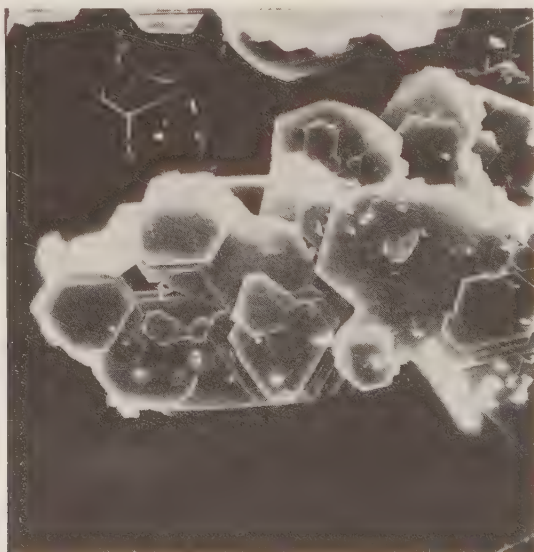
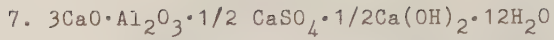


Bild 33 : REM-Photo von Halbecarbonat



Bild 34 : REM-Photo von Halbcarbonat
Bildbreite : 25 μ



Halbsulfat kristallisiert im System $\text{C}_4\text{AH}_x - \text{C}_4\text{A} \cdot \text{SO}_3 \cdot \text{H}_x$
als Grenzmischkristall. Bei 45°C ist Halbsulfat
instabil.

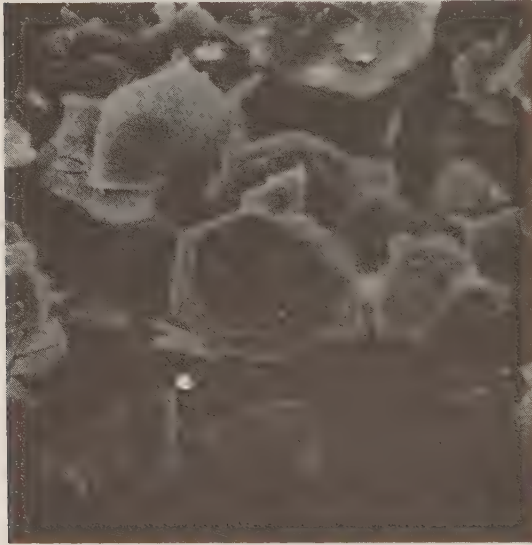


Bild 35 : REM-Photo von $\text{C}_4\text{A} \cdot 1/2 \text{SO}_3 \cdot \text{OH} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$
Bildbreite : 50 μ



Bild 36 : REM-Photo von $C_4A \cdot \frac{1}{2}SO_3 \cdot OH \cdot 12H_2O$
Bildbreite : 25μ

In Abb. 147 ist die DSC-Aufnahme von Halbsulfat abgebildet.

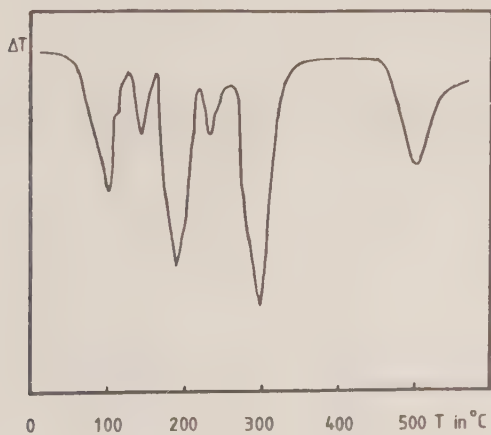


Abb. 147 : DSC-Aufnahme von $C_4A \cdot \frac{1}{2}SO_3 \cdot OH \cdot 12H_2O$
Aufheizgeschw. : $10^{\circ}C/min$, Spülgas : -
Empfindlichkeit : $1V/inch$

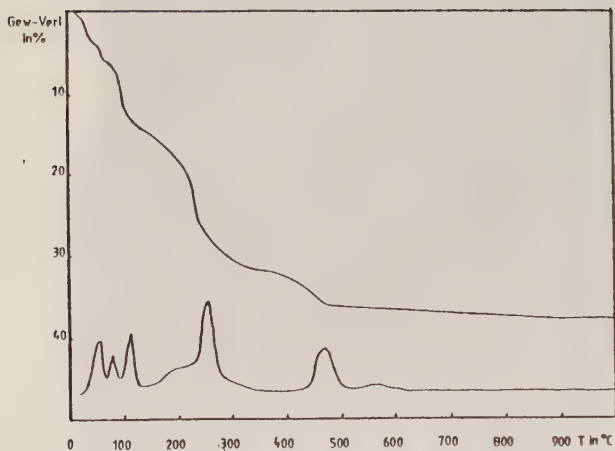
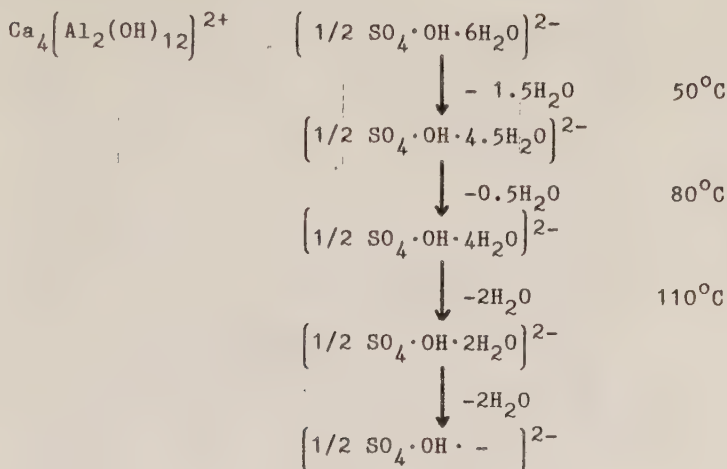


Abb. 148 : TG-Aufnahme von $C_4A \cdot \frac{1}{2}SO_3 \cdot OH \cdot 12H_2O$
 Aufheizgeschwindigkeit : $1^\circ C/min$,
 Spülgas : N_2 von 35 % r.F., Empfind-
 lichkeit : 5mg/inch

Temperatur in $^\circ C$	Gew.-Ver. in %	Restwassergehalt
RT	-	12 $H_2O \cdot OH$
50	4.4	10.5 $H_2O \cdot OH$
80	6.1	10.0 $H_2O \cdot OH$
110	13.9	8 $H_2O \cdot OH$
200	19.8	6 $H_2O \cdot OH$
260	28.3	OH-Verlust, Zer-
480	32.4	störung der
1000	37.6	Hauptschicht

Dehydratationsschema von $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1/2\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot 1/2\text{CaSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$:



Etwa gleichzeitig mit der Abgabe der letzten Zwischenschichtwasser muß die Entwässerung der Hauptschicht einsetzen, da die TG-Kurve, ohne bei $\text{Ca}_4 \left\{ \text{Al}_2(\text{OH})_{12} \right\}^{2+} \left(1/2\text{SO}_4 \cdot \text{OH} \right)^{2-}$ anzuhalten, weiter abfällt.

Temp. in °C	Hydratstufe	d ₀₀₁ in pm
RT	12H ₂ O OH	875
48	10.5H ₂ O OH	807
75	10.0H ₂ O OH	792

Tab. 15 : Basisabstände der Dehydratationsstufen von $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1/2\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$

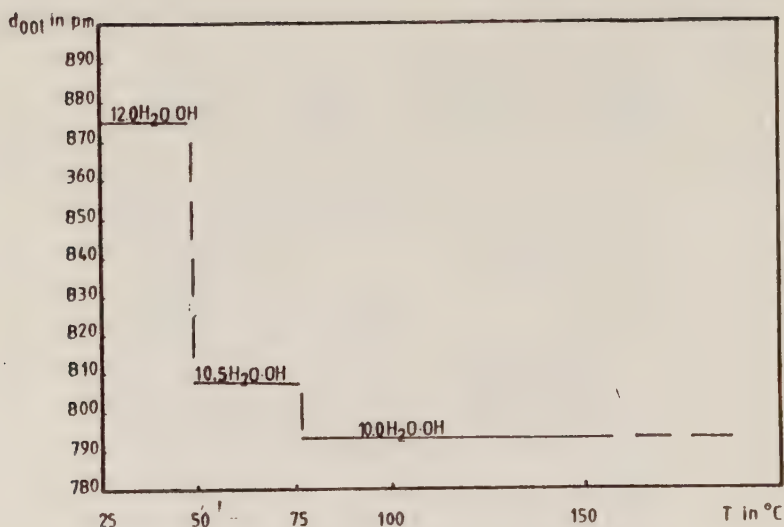


Abb. 149 : d₀₀₁-Werte der Dehydratationsstufen von
 $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1/2\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{Ca(OH)}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$

In Abb. 150 ist das IR-Spektrum von Halbsulfat dargestellt. Trotz vorsichtiger Präparation kann geringe Carbonatisierung nicht verhindert werden.

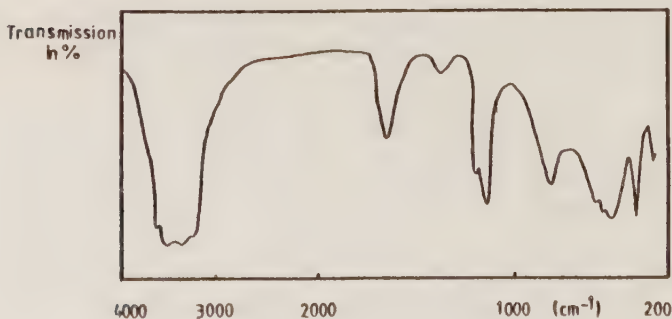
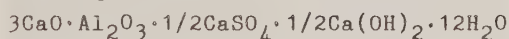
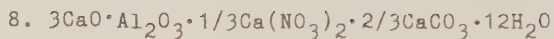


Abb. 150 : IR-Spektrum von
 $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1/2\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{Ca(OH)}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$

Wellenzahl in cm^{-1}	Zuordnung der Schwingung
280 ⋮ 415	Ca - O Schwingungen
530	Al - O Schwingungen und
770	Me - OH Schwingungen
970	$\nu_1\text{-SO}_4^{2-}$ -Schwingung
1070	
1100	$\nu_3\text{-SO}_4^{2-}$ - Schwingungstriplett
1160	
1400	intensitätsschwache CO_3^{2-} -Bande
1650	$\nu_2\text{-H}_2\text{O}$ -Deformationsschwingung
3400 b ⋮ 3640	Valenzschwingung des Zwischen- schichtwassers OH-Schwingung der Hauptschicht

Tab.16 : IR-Frequenzen von





$3\text{C}_3\text{A} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1/3\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2/3\text{CaCO}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ kristallisiert im System $\text{C}_3\text{A} \cdot \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} - \text{C}_3\text{A} \cdot \text{CaCO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ als intermediäre Phase.



Bild 37 : REM-Photo von $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1/3\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2/3\text{CaCO}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$
Bildbreite : 15 μ

Die Kristalle von $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1/3\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2/3\text{CaCO}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ haben langgestreckten Habitus.

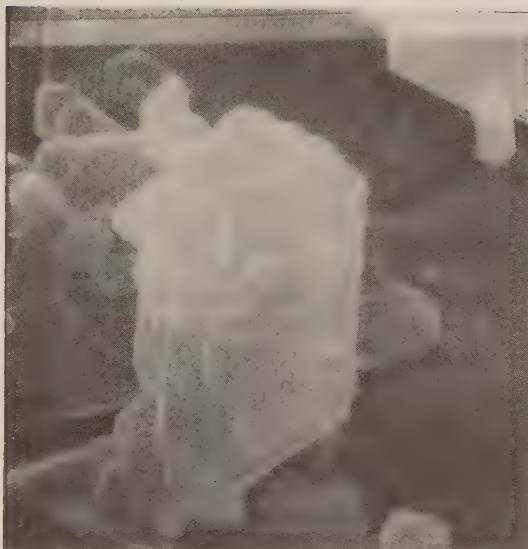


Bild 38 : REM-Photo von $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1/3\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2/3\text{CaCO}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$
Bildbreite : 20 μ

$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1/3\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2/3\text{CaCO}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ hat Zweischichtstruktur ähnlich dem Monochlorid. Die Entwässerung ist jedoch durch die komplexere Zusammensetzung der Zwischenschicht komplizierter als bei $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. In Abb. 151 und Abb. 152 sind die DSC-Aufnahme und die TG-Aufnahme von $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1/3\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2/3\text{CaCO}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ abgebildet.

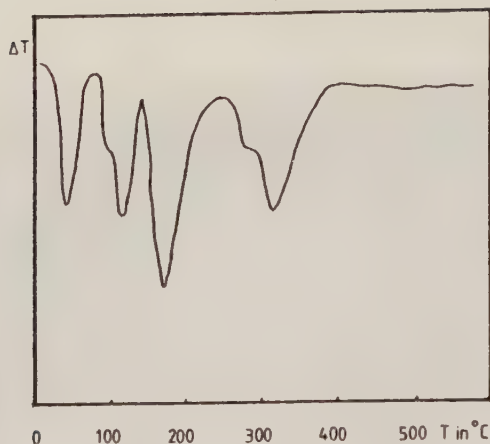


Abb. 151 : DSC-Aufnahme von
 $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1/3\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2/3\text{CaCO}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$
 Aufheizgeschw. $10^\circ\text{C}/\text{min}$, Spülgas : -
 Empfindlichkeit : 1V/inch

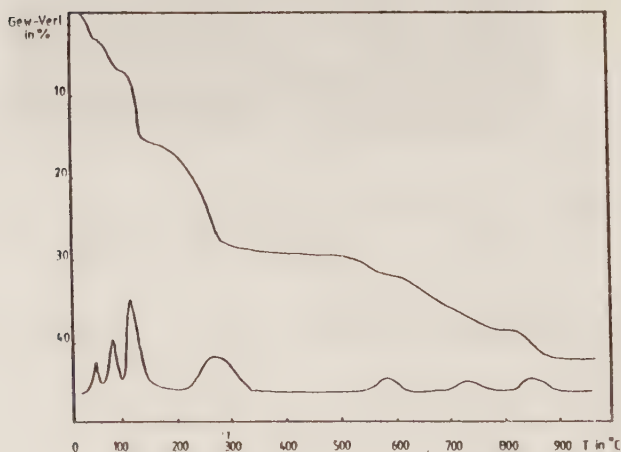
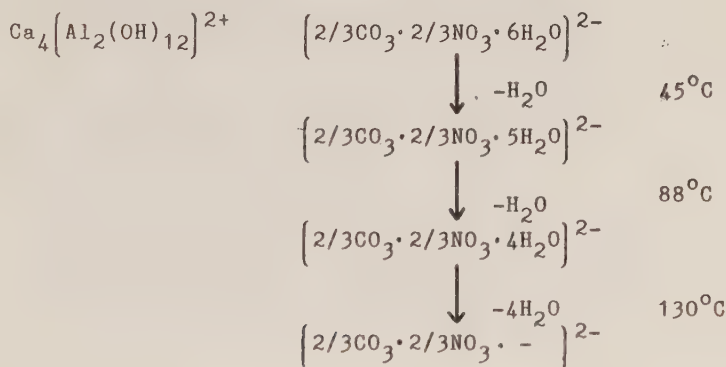
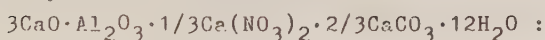


Abb. 152 : TG-Aufnahme von
 $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1/3\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2/3\text{CaCO}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$
 Aufheizgeschw. $1^\circ/\text{min}$, Spülgas : N_2
 von 35 % r.F., Empfindlichkeit : 5mg/inch

Temp. in °C	Gew.-Verl. in %	Restwassergehalt
RT	-	12
45	3.5	11
88	6.7	10
130	16.8	6
280	29.0	Zerstörung der Hauptschicht und Abgabe von CO ₂ und Stickoxiden
590	32.1	
830	39.2	
1000	43.9	

Dehydratationsschema von



Röntgenographisch können alle Entwässerungsstufen nachgewiesen werden.

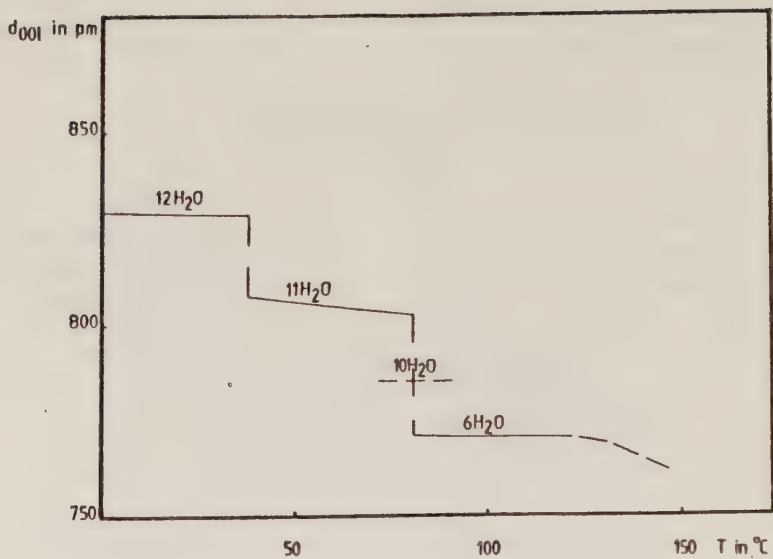


Abb. 153 : d_{001} -Werte der Dehydrationsstufen von $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1/3 \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2/3\text{CaCO}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$

Temp. in °C	Hydratstufe	d_{001} in pm
RT	12	829
39	11	810
75	10	785
90	6	765

Tab. 17 : Basisabstände der Dehydrationsstufen von $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1/3\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2/3\text{CaCO}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$

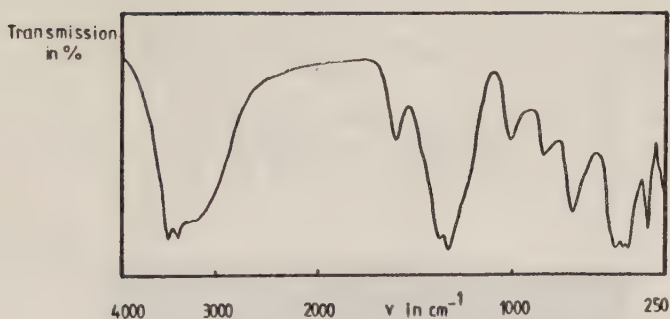


Abb. 154 : IR-Spektrum von
 $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1/3 \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2/3 \text{CaCO}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$

Wellenzahl in cm^{-1}	Zuordnung der Schwingung
290 ⋮ 415	Ca - O Schwingungen
500 ⋮ 600	Al - O Schwingungen und Metall - OH Schwingungen
780 980	
1375	$\nu_3\text{-NO}_3^-$ -Schwingung
1400	$\nu_3\text{-CO}_3^{2-}$ -Schwingung
1630	$\nu_2\text{-H}_2\text{O}$ -Schwingung
2700 ⋮ 3600	Valenzschwingung des Zwischenschichtwassers
3620 3640	OH-Schwingung der Hauptschicht

Tab. 18 : IR-Frequenzen von
 $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1/3 \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2/3 \text{CaCO}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$



Im System $\text{C}_4\text{AH}_x - \text{C}_3\text{A} \cdot \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_x$ wird $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2/3\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 1/3\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ als intermediäre Phase gebildet.

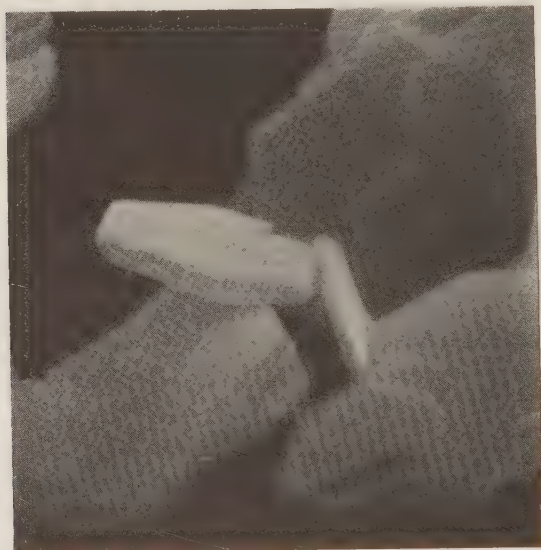


Bild 39: REM-Photo von $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2/3\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 1/3\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
Bildbreite : 50 μ

Das Dehydratationsverhalten der Verbindung ist gegenüber der Entwässerung von Mononitrat verkompliziert.

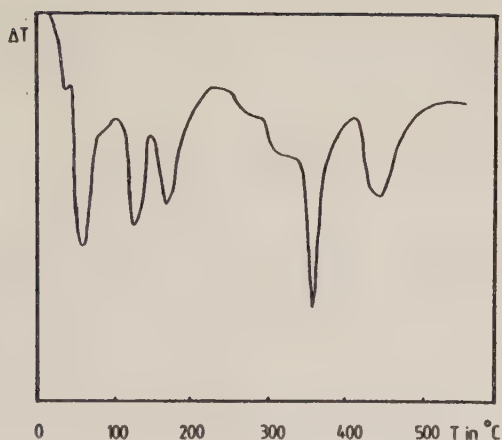
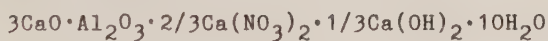


Abb.155 : DSC-Aufnahme von



Aufheizgeschw. : $10^\circ\text{C}/\text{min}$, Spülgas : -

Empfindlichkeit : $0.5\text{V}/\text{inch}$

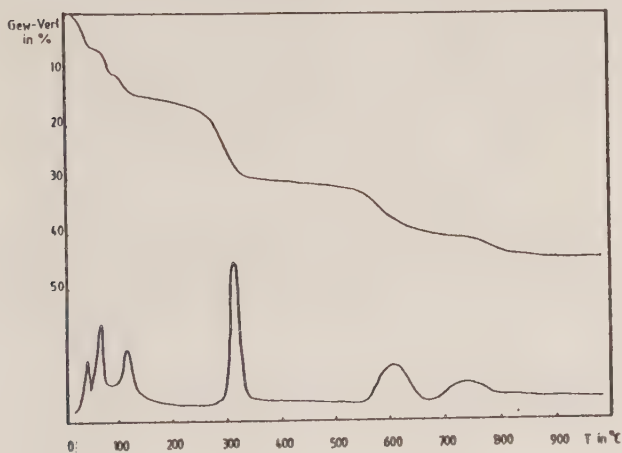
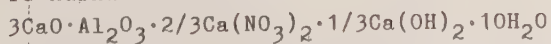


Abb.156 : TG-Aufnahme von



Aufheizgeschw. $1^\circ/\text{min}$, Spülgas : N_2 von

35 % r.F., Empfindlichkeit : $5\text{mg}/\text{inch}$

Temp. in °C	Gew.-Verl. in %	Restwassergehalt
RT	-	10
50	6.8	8
80	10.0	7
125	13.7	6
305	28.7	Zerstörung der Hauptschicht und Abgabe des H ₂ O
620	38.3	
1000	45.5	

Die Dehydratation von $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2/3\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 1/3\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ kann bis 250°C mit der Röntgenheizkamera verfolgt werden. Die Hydratstufen sind sehr instabil und entwässern sofort weiter. Die Phase mit nahezu wasserfreier Zwischenschicht kann nur noch durch stark verbreiterte 001-Reflexe bestimmt werden.

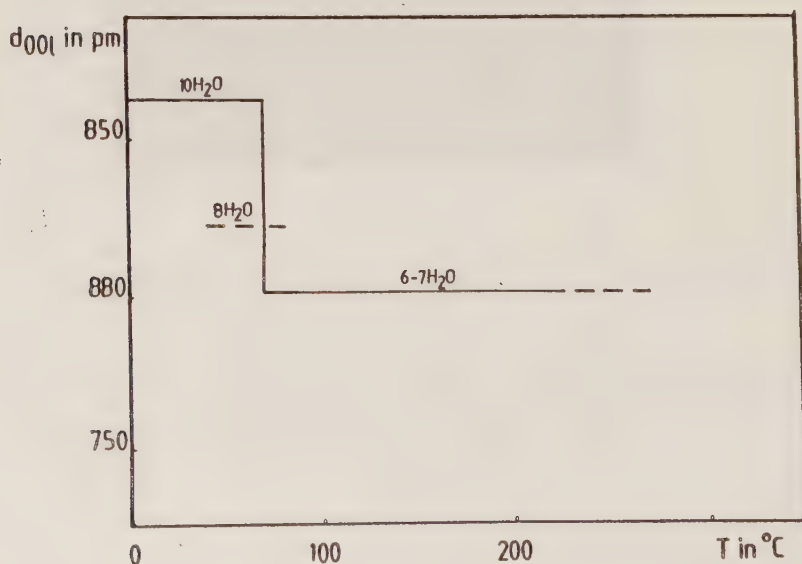
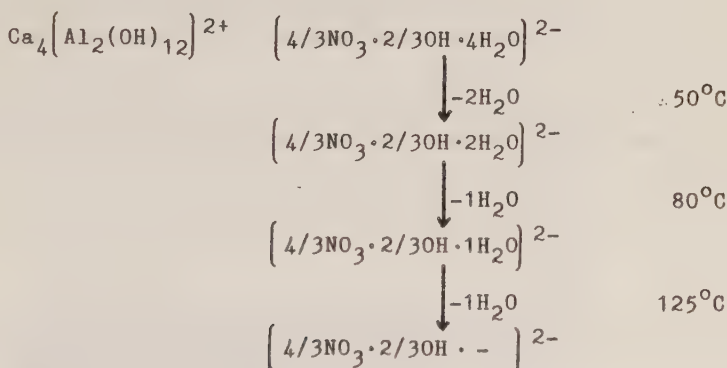
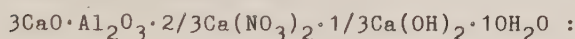


Abb. 157 : d₀₀₁-Werte der Dehydratationsstufen von $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2/3\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 1/3\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$

Temperatur in °C	H ₂ O-Gehalt	d ₀₀₁ in pm
RT	10	862
50	8	821
70	6-7	801

Tab.19 : Basisabstände der Dehydratationsstufen von
 $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2/3\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 1/3\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$

Dehydratationsschema von



Die infrarotspektroskopische Analyse weist die typischen auf Symmetrierniedrigung hinweisenden Merkmale nach :

1. $\nu_1\text{-NO}_3^-$ wird registriert
2. $\nu_3\text{-NO}_3^-$ spaltet in ein Dublett auf

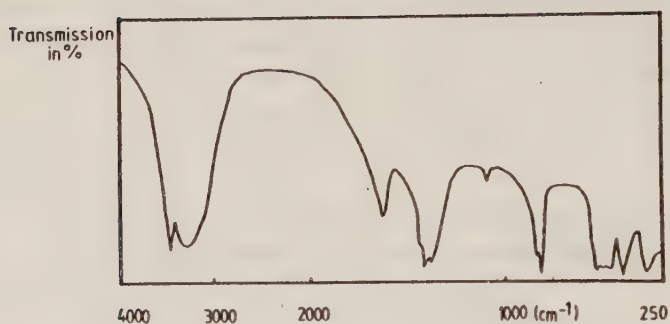
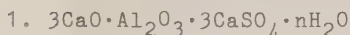


Abb. 158: IR-Spektrum von
 $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2/3\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 1/3\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$

Wellenzahl in cm^{-1}	Zuordnung der Schwingung
290 ⋮ 420	Ca - O Schwingungen
550	
780	Al - O Schwingungen und OH - Metallschwingungen
830	
1050	$\nu_1\text{-NO}_3^-$ -Schwingung
1350	$\nu_3\text{-NO}_3^-$ -Schwingung
1380	
1620	$\nu_2\text{-H}_2\text{O}$ -Schwingung
3500	Valenzschwingung des Zwischen- schichtwassers
3630	OH-Schwingung der Haupt- schicht

Tab. 20 : IR-Frequenzen von
 $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2/3\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 1/3\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$

V. Technisch wichtige nadelige Calcium- aluminathydrate



Die Kristallisation von Sulfatettringit spielt bei der Anfangsreaktion der Erhärtung von Portlandzement eine entscheidende Rolle.

Beschrieben wurde "Trisulfat" erstmals von J. LEHMANN (1874) vom Ettringer Bellerberg in der Eifel. F. CANDLOT (1890) beobachtete im Zementstein eine Verbindung der Zusammensetzung $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2.5\text{CaSO}_4 \cdot 30\text{H}_2\text{O}$. Wegen der zerstörenden Eigenschaft des voluminösen Salzes wurde von W. MICHAELIS (1892) der Begriff "Zementbazillus" geprägt.

Sulfatettringit wird bei hohen SO_4^{2-} -Konzentrationen und vergleichsweise geringen Ca^{2+} - und Al^{3+} -Konzentrationen in Lösungen mit hohem pH-Wert gebildet. Fällt die SO_4^{2-} -Konzentration so kristallisiert Monosulfat.



Bild 40 : REM-Photo von Sulfatettringit vom Ettringer
Bellerberg, Bildbreite : 400 μ

Darstellungsmöglichkeiten im Labor sind bei BUHLERT (1971) ausführlich dokumentiert. Eigene Synthesen wurden sowohl nach der Saccharatmethode als auch nach konventionellen Techniken unternommen.



Bild 41: REM-Photo von $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

Bildbreite : 20μ

Die Bildung von Ettringit im Portlandzement läßt sich durch folgenden Reaktionsmechanismus umschreiben :

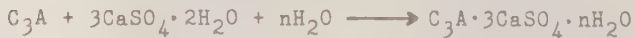




Bild 42: REM-Photo von $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

Bildbreite : 10 μ

Der Wassergehalt des Sulfatettringits war bereits Forschungsgebiet vieler Bearbeiter. Eine vergleichende Zusammenstellung liegt in nachstehender Tabelle vor:

BUHLERT	KUZEL	BENSTED	BEZJAK	d:Arbeit
30H ₂ O	32-33H ₂ O	31-32H ₂ O	32H ₂ O	36H ₂ O

Tab.21 : Wassergehalt von Sulfatettringit

Eigene Dehydratationsversuche zeigen das charakteristische Verhalten der Ettringite, das sich in einer starken Entwässerung bei 75°C äußert. Bei vorsichtiger Präparation der Ettringite kann jedoch eine zweite, vorgelagerte Entwässerung bei 25°C nachgewiesen werden.

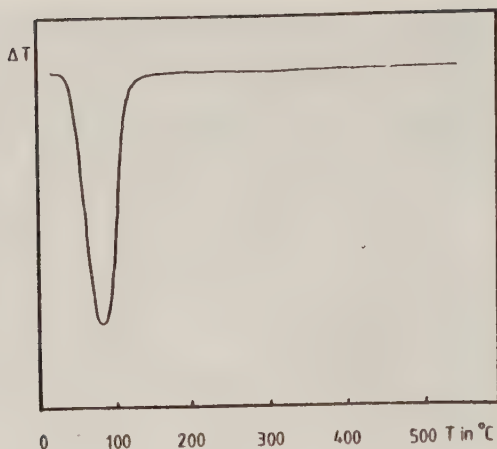


Abb. 159: DSC-Aufnahme von $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 36\text{H}_2\text{O}$
Aufheizgeschw. : $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, Spülgas : -
Empfindlichkeit: $0.5\text{V}/\text{inch}$

Die Dehydratation von $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ erfolgt in 2 Stufen bei 25°C und 80°C . Die Entwässerung bei 25°C kann nur an frisch synthetisierten Bodenkörpern nachgewiesen werden. Durch den H_2O -Verlust bei 80°C wird die Struktur von Ettringit zerstört und die Syntheseprodukte werden röntgenamorph.

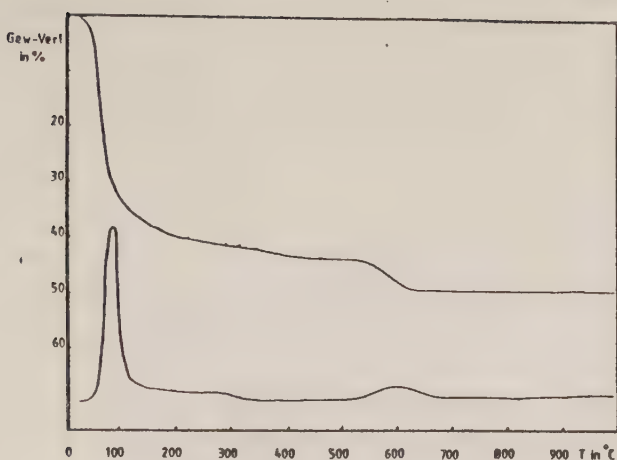


Abb. 160: TG-Aufnahme von $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 36\text{H}_2\text{O}$
 Aufheizgeschw. : $5^\circ\text{C}/\text{min}$, Spülgas : N_2
 von 35 % r.F., Empfindlichkeit : $5\text{mg}/\text{inch}$

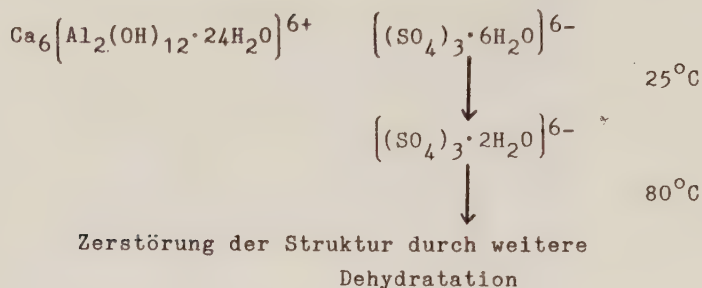
Temperatur in $^\circ\text{C}$	Gew.-Verl. in %
400	42.9
1000	49.1

Tab.22 : Entwässerungsverhalten von $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 36\text{H}_2\text{O}$

Die chemische Vollanalyse zur Überprüfung der Zusammensetzung brachte folgendes Resultat :

Gew.-%	gemessen	berechnet
CaO	24.8	25.4
Al_2O_3	8.2	7.7
SO_3	19.8	18.1
H_2O	49.2	48.8

Dehydratationsschema von $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 36\text{H}_2\text{O}$:



In Abb. 161 ist das Infrarotspektrum von $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ abgebildet. Das Auftreten von $\nu_1\text{-SO}_4^{2-}$ muß auf Symmetrierniedrigung zurückgeführt werden.

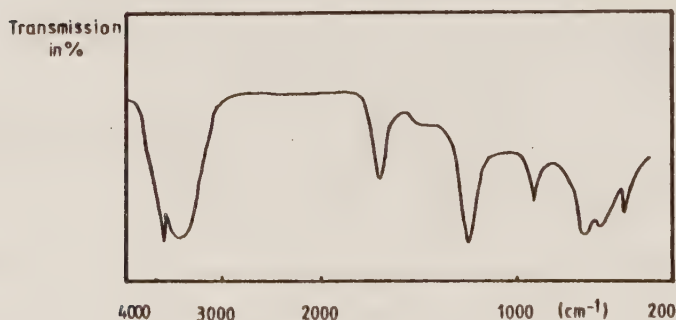
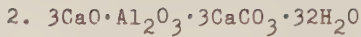


Abb. 161 : Infrarotspektrum von $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

Wellenzahl in cm^{-1}	Zuordnung der Schwingung
310 420	Ca - O Schwingungen
540 610 850	Al - O Schwingungen und Metall - OH - Schwingungen
975	$\nu_1\text{-SO}_4^{2-}$ -Schwingung
1110	$\nu_3\text{-SO}_4^{2-}$ -Schwingung
1670 3420	$\nu_2\text{-H}_2\text{O}$ -Deformationsschwingung Valenzschwingung des Wassers der Kanäle
3625	OH-Schwingung der Säulen

Tab 23: IR-Frequenzen von $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$



Die carbonatreichste Verbindung der Calciumaluminat-hydrate wurde erstmals von CARLSON und BERMAN(1960) synthetisiert. BERMAN(1965) berichtet über die Bildungswärme von Tricarbonat. Es wird aber von beiden Autoren auf die Tatsache hingewiesen, daß kein einphasiges Syntheseprodukt vorlag. Carbonatettringit wird weiterhin noch von DANOWSKI(1967) erwähnt. Für eigene Versuche zur Darstellung einer Reinsubstanz wurde ausschließlich auf das Saccharatverfahren zurückgegriffen. Die Auskristallisation der laminaren Verbindung Monocarbonat konnte verhindert werden. Calcit, eine weitere mögliche Nebenphase wurde primär ebenfalls nicht gebildet. Bei längerer Lagerung der Präzipitate an Luft bildet sich Calcit aber unvermeidbar.

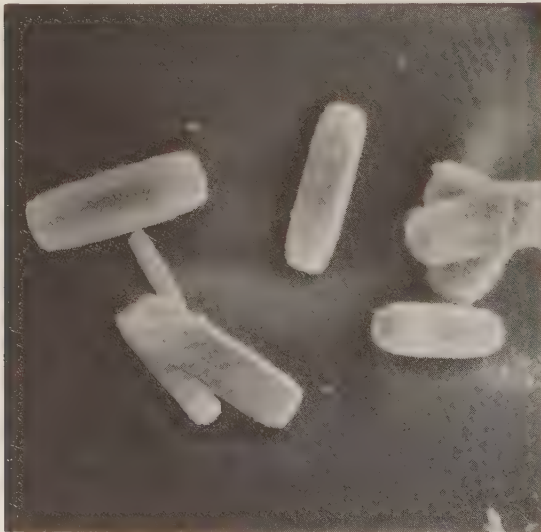


Bild 42 : REM-Photo von $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaCO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
Bildbreite : 50 μ

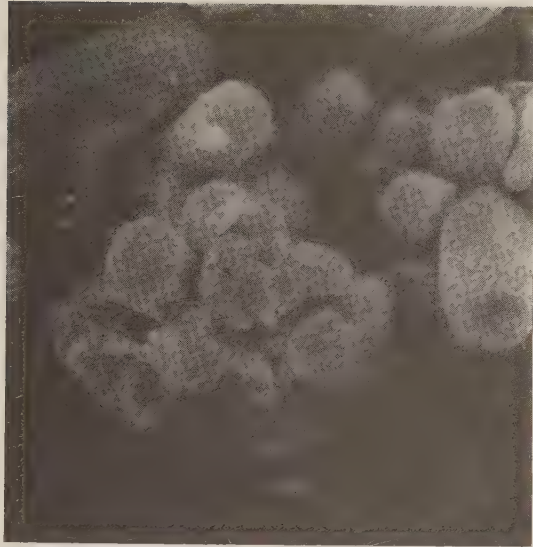


Bild 43 : REM-Photo von $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaCO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
Bildbreite : 25μ

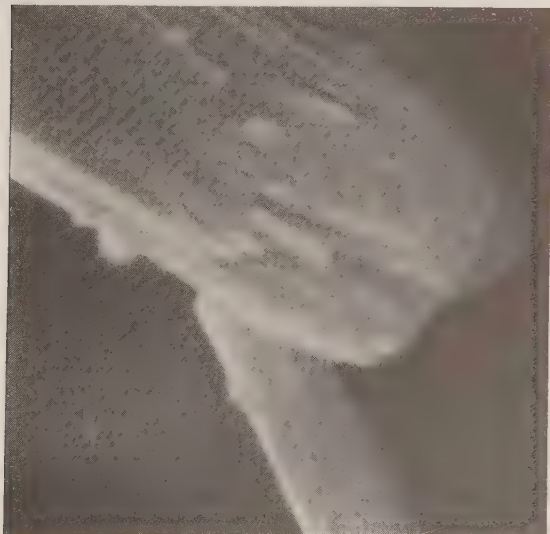


Bild 44 : REM-Photo von $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaCO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
Bildbreite : 8μ

Die Voraussetzungen zur Bildung von $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaCO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ lassen sich wie folgt zusammenfassen :

1. Hohe CO_3^{2-} -Konzentration
2. pH-Wert > 11
3. Niedrige Ca^{2+} und Al^{3+} -Konzentration

$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaCO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ zersetzt sich in die stabilen Phasen Calcit und Böhmit. Die Stabilität der Verbindung kann durch Einbau von SO_4^{2-} erhöht werden.

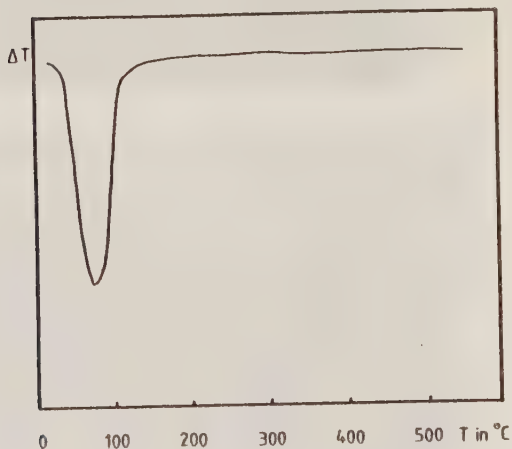


Abb.162 : DSC-Aufnahme von $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaCO}_3 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$
 Aufheizgeschw. : $10^\circ\text{C}/\text{min}$, Spülgas : -
 Empfindlichkeit: $0.5\text{V}/\text{inch}$

Die erste Entwässerungsstufe, die beim Sulfatettringit noch zu beobachten ist, konnte beim Carbonatettringit nicht nachgewiesen werden. Die starke Entwässerung tritt beim Tricarbonat bei 70°C auf.

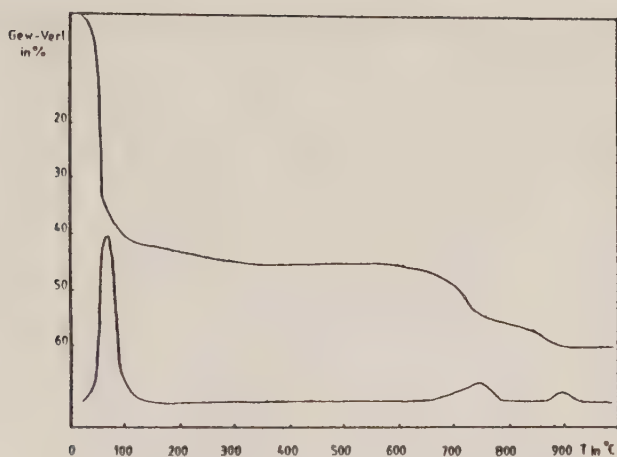


Abb.163 : TG-Aufnahme von $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaCO}_3 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$
 Aufheizgeschw. $5^\circ\text{C}/\text{min}$, Spülgas : N_2 von
 35 % r.F. , Empfindlichkeit : 5mg/inch

Der thermische Abbau von $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaCO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ wird bei 700°C durch die Zersetzung von Carbonat gekennzeichnet.

Das Ergebnis der chemischen Analyse ist in nachfolgender Tabelle zusammengestellt :

Gew. - %	theor.	gemessen
CaO	29.3	30.1
Al_2O_3	8.9	9.6
CO_2	11.5	60.7
H_2O	50.2	

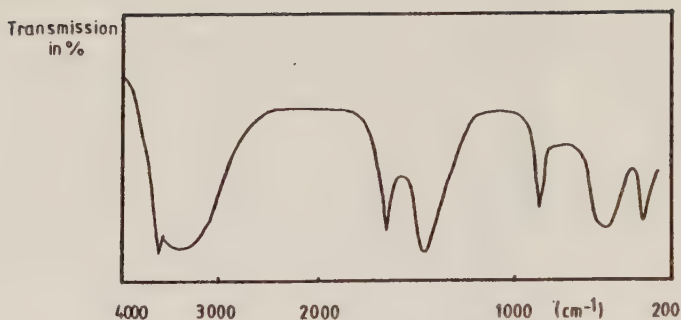
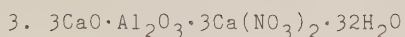


Abb. 164 : Infrarotspektroskopische Aufnahme von
 $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaCO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

Wellenzahl in cm^{-1}	Zuordnung der Schwingung
315	Ca - O Schwingungen
425	
550	Al - O Schwingungen und Metall - OH Schwingungen
870	
1420	$\nu_3\text{-CO}_3^{2-}$ -Schwingung
1650	$\nu_2\text{-H}_2\text{O}$ -Deformationsschwingung
3300 b	Valenzschwingung des Wassers der Kanäle
3620	OH-Schwingung der Säulen

Tab.24 : IR-Frequenzen von $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaCO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$



$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ wird von DANOWSKI(1967) erstmals erwähnt. BUHLERT(1971) gelingt der Einbau von Nitrat in den Sulfatettringit. Die Endverbindung Nitratettringit konnte er jedoch nicht darstellen. Eigene Versuche zur Darstellung von Trinitrat wurden mittels Saccharatmethode durchgeführt. Ohne Zuhilfenahme dieser Methode bildet sich auch bei großer Nitratübersättigung stets die laminare Phase.



Bild 45: REM-Photo von $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
Bildbreite : 15 μ

In Baustoffen ist mit dem Auftreten von Nitratettringit nicht zu rechnen. Die Kristallisation sulfat-stabilisierter Ettringite ist jedoch wahrscheinlich.

Die Entwässerung von Nitratettringit erfolgt bei 70°C. Bei Erhöhung der Temperatur auf 600°C wird auch Nitrat zersetzt.

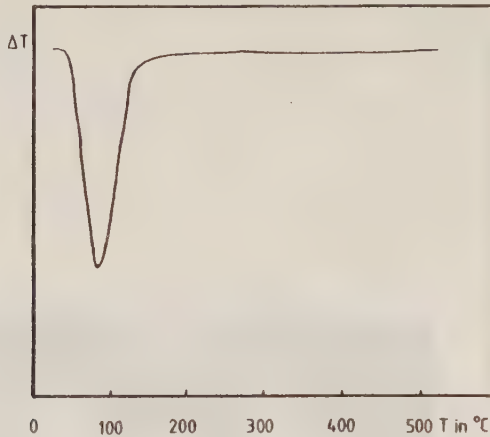


Abb.165 : DSC-Aufnahme von $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$
Aufheizgeschw. : $10^\circ\text{C}/\text{min}$, Spülgas : -
Empfindlichkeit: $0.5\text{V}/\text{inch}$

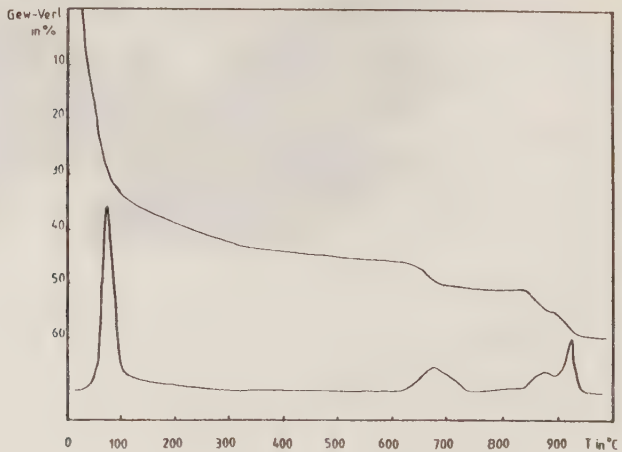


Abb.166 : TG-Aufnahme von $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$
Aufheizgeschw. : $5^\circ\text{C}/\text{min}$, Spülgas : N_2 von
35 % r.F. Empfindlichkeit : $5\text{mg}/\text{inch}$

Temperatur in °C	Gew. -Verl. in %
400	45.6
800	51.3
1000	62.3

Tab.25 : Entwässerungsverhalten von $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$

NO_3^- wird quantitativ in den Bodenkörper eingebaut.
Die chemische Analyse von $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$
erbrachte folgendes Resultat :

Gew. - %	gemessen	berechnet
CaO	24.3	25.1
Al_2O_3	8.1	7.6
NO_3	65.3	24.2
H_2O		43.0

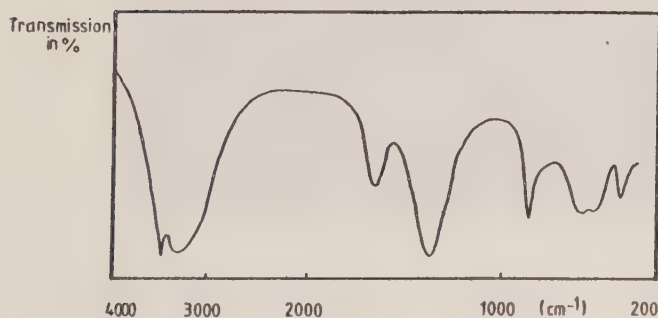


Abb.167 : Infrarotspektrum von
 $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

Wellenzahl in cm^{-1}	Zuordnung der Schwingung
310	Ca - O Schwingungen
425	
570	Al - O Schwingungen und Metall - OH-Schwingungen
875	
1400	$\nu_3\text{-NO}_3^-$ -Schwingung
1650	$\nu_2\text{-H}_2\text{O}$ -Deformationsschwingung
3300	Valenzschwingung des Wassers der Kanäle
3615	OH-Schwingung der Säulen

Tab.26 : IR-Frequenzen von $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

4. $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

Sulfitettringit wurde bislang in der Literatur noch nicht beschrieben. In Baustoffen ist mit dem Auftreten von Sulfitettringit, falls die Oxydation zu Sulfat nicht stattfinden kann, durchaus zu rechnen, obwohl in den meisten Fällen bei längerer Lagerung die Oxydation stattfinden wird. Bei Anwendung der Saccharatmethode kristallisiert Sulfitettringit ohne Nebenphasen. Sulfit wurde in Form des Natriumsalzes zugegeben. Anschließend chemische Untersuchungen der Ettringite wiesen aber nach, daß Natrium nicht in den Festkörper eingebaut wird.



Bild46 : REM-Photo von $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_3 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$
Bildbreite : 10 μ



Bild47 : REM-Photo von $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_3 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$
Bildbreite : 5μ

$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_3 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ entwässert bei 70°C .

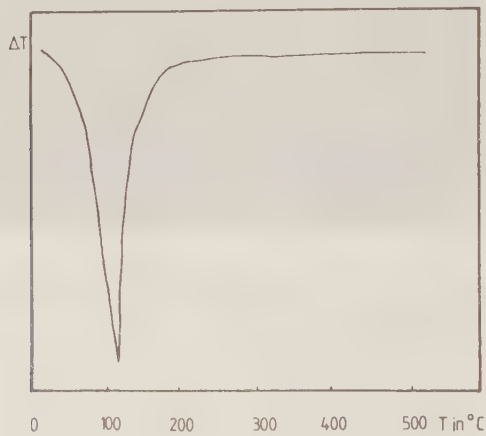


Abb.168 : DSC-Aufnahme von $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_3 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$
Aufheizgeschw. $10^\circ\text{C}/\text{min}$, Spülgas : -
Empfindlichkeit : $0.5\text{V}/\text{inch}$

In thermogravimetrischen Aufnahmen ist bei höheren Temperaturen leichte Gewichtszunahme zu verzeichnen. Die Oxydation von SO_3^{2-} zu SO_4^{2-} erklärt diese Gewichtszunahme.

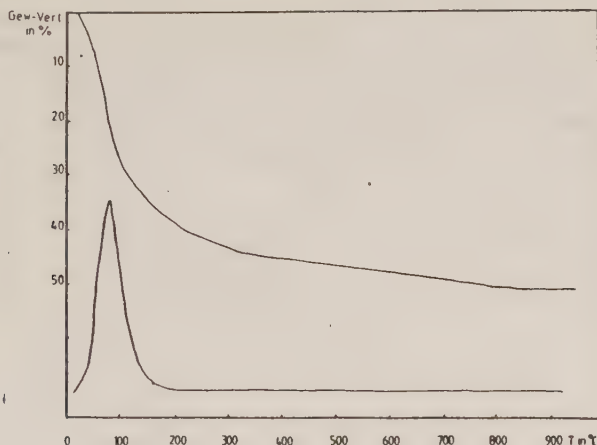


Abb.169 : TG-Aufnahme von $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_3 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$
Aufheizgeschw. : $5^\circ\text{C}/\text{min}$, Spülgas : N_2
von 35 % r.F., Empfindlichkeit : 5mg/inch

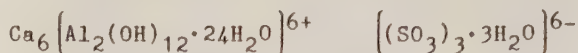
Temp. in $^\circ\text{C}$	Gew.-Verl. in %
85	43.8
800	50.9

Tab.27: Entwässerungsverhalten von $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_3 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$

Die chemische Analyse zur Überprüfung der Zusammensetzung erbrachte nachfolgendes Resultat :

Gew.-%	berechnet	gemessen
CaO	27.9	28.1
Al_2O_3	8.5	9.1
H_2O	47.7	50.9 (GV)
SO_2	15.8	13.2

Idealisiert ergibt sich für den Sulfitettringit
die Strukturformel :



In den Infrarotspectrogrammen von mehrere Monate
gelagerten Sulfitettringiten konnte neben der
intensitätsstarken $\nu_3\text{-SO}_3^{2-}$ -Bande nur eine
schwache $\nu_3\text{-SO}_4^{2-}$ -Schwingung nachgewiesen werden.

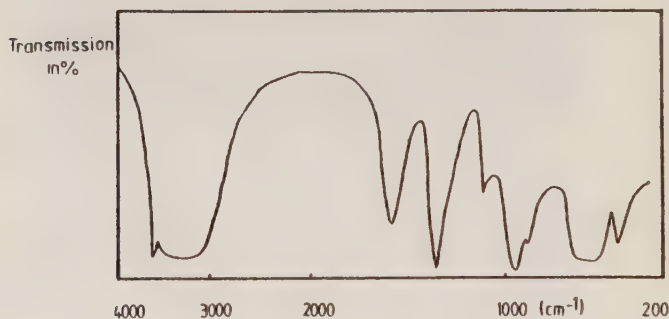
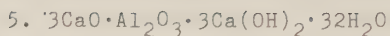


Abb. 170 : Infrarotspektroskopische Aufnahme von
 $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

Wellenzahl in cm^{-1}	Zuordnung der Schwingung
420	Ca-O Schwingung
580	Al - O Schwingungen und Metall - OH Schwingungen
870	
950	
1105	kleine $\nu_3\text{-SO}_4^{2-}$ -Schwingung
1405	$\nu_3\text{-SO}_3^{2-}$ -Schwingung
1615	$\nu_2\text{-H}_2\text{O}$ Deformationsschwingung
3590	Valenzschwingung des Wassers der Kanäle
...	
3180	
3620	OH-Schwingung der Säulen

Tab.28 : IR-Frequenzen von $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$



Die Untersuchung von $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ muß sofort nach der Darstellung erfolgen. Bereits 20 Stunden nach der Filtration des Bodenkörpers hat sich Hydroxidettingit an Luft in die stabile Phase Calcit und carbonathaltigen Hydroxidettingit umgesetzt.

Mit dem Auftreten von Hydroxidettingit in Bauwerken ist nicht zu rechnen, da sowohl Carbonateinbau als auch Zersetzung unumgänglich sind. Die Kristallisation von hydroxidhaltigen Mischkristallen ist jedoch zu erwarten.



Bild48 : REM-Photo von $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
Bildbreite : 30µ



Bild 49 : REM-Photo von $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
Bildbreite : 15 μ

Die Entwässerung folgt dem für die Ettringitphasen typischen Verlauf in der Abgabe des Wassers in einer Stufe bei 65°C.

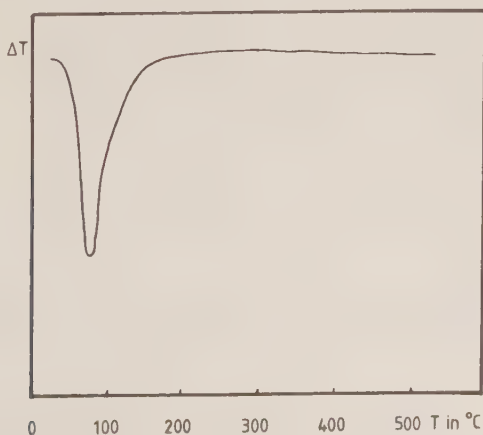


Abb. 171: DSC-Aufnahme von $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$
Aufheizgeschw. : 10°C/min, Spülgas : -
Empfindlichkeit : 0.5V/inch

Der Unterschied zum Carbonatettringit läßt sich auch sehr gut mit Hilfe der thermogravimetrischen Aufnahmen demonstrieren : Die für den Carbonatettringit typische Zersetzungsreaktion von Carbonat zu CO_2 bei höherer Temperatur fehlt völlig.

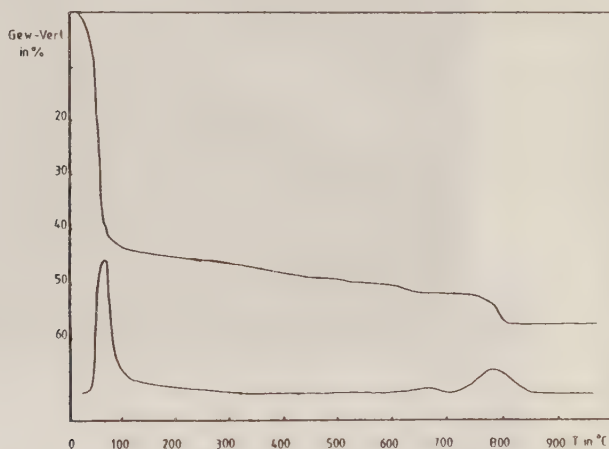


Abb. 172 : Tg-Aufnahme von $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$
 Aufheizgeschw. : $5^\circ\text{C}/\text{min}$, Spülgas : N_2
 von 35 % r.F., Empfindlichkeit : 5mg/inch

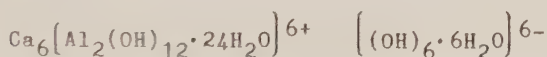
Temp. in $^\circ\text{C}$	Gew.-Verl. in %
400	45.1
790	50.9
1000	58.8

Tab. 29 : Entwässerungsverhalten von $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$

Die Zusammensetzung von Hydroxidettringit wurde mittels chemischer Analyse überprüft :

Gew.-%	berechnet	gemessen
CaO	31.5	32.9
Al ₂ O ₃	9.6	10.2
H ₂ O	59.0	58.8

Idealisiert läßt sich folgende Strukturformel darstellen:



Infrarotspektroskopische Untersuchungen zeigten immer, bedingt durch präparative Gegebenheiten, den beginnenden Zerfall des Ettringits in Calcit an. Auf die Wiedergabe des IR-Spektrums wurde deshalb verzichtet. Die Darstellung eines völlig carbonatfreien Ettringits gelang nicht. WENDA(1984)¹ konnte vollkommen carbonatfreien Hydroxidettringit darstellen.

1. Exakte Angaben zum Hydroxidettringit, siehe WENDA(1984)

D. Zusammenfassung und vergleichende Betrachtung der kristallchemischen Parameter bei laminaren und nadeligen Calciumaluminathydraten

In letzter Zeit wurde der Zerstörung von Bausubstanz durch umweltbelastende Stoffe vermehrte Aufmerksamkeit gewidmet, da immense Kosten durch Bauerhaltungsmaßnahmen entstehen werden. Ein Beitrag zur Lösung dieses multifaktoriellen Problems auf kristallchemischer Basis sollte Aufgabe dieser Arbeit sein. Neben der Klärung von Widersprüchen in den Ergebnissen früherer Untersuchungen an Calciumaluminathydroxisalzen sollten kristallchemische Daten der Verbindungen sowie ihrer Mischkristallbeziehungen gewonnen werden. Der Schwerpunkt der Arbeit lag wegen der technischen Bedeutung in der Untersuchung des Einbaus von CO_3^{2-} , OH^- , Cl^- , SO_3^{2-} , H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} , PO_4^{3-} , NO_3^- , SO_4^{2-} in Calciumaluminathydroxisalze. Vorrangige Bedeutung erlangt in diesem Zusammenhang auch das System Monosulfat - Monohydroxid - Monocarbonat.

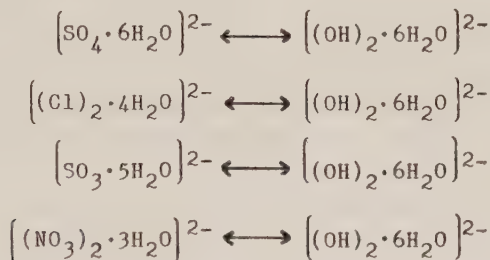
Infolge der hohen CO_2 -Empfindlichkeit der Proben mußten in allen Bereichen von der Präparation bis hin zur Untersuchung Vorkehrungen zur Vermeidung des Einflusses von CO_2 getroffen werden.

Besondere Aufmerksamkeit wurde der Reaktionstemperatur gewidmet, da die Stabilitätsbereiche von Calciumaluminathydroxisalzen schon bei geringen Temperaturverschiebungen in der Nähe von 25°C überschritten werden können. Die Phasenverhältnisse in diesen Systemen ändern sich daher oft drastisch.

Infrarotspektroskopisch kann der Nachweis erbracht werden, daß Röntgensymmetrie und tatsächliche Symmetrie von Calciumaluminathydroxisalzen, die Baugruppen wie z.B. SO_4^{2-} enthalten, differieren.

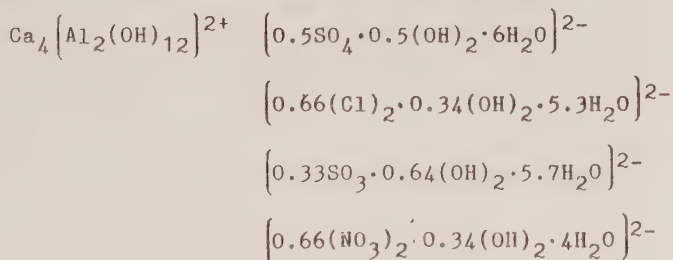
Der Einbau verschiedener Anionen in TCAH ist möglich. Calciumaluminatphosphathydrate konnten jedoch nicht dargestellt werden. Phosphat wird in Hydroxylapatit und Brushit fixiert.

Für verschiedene Luftfeuchten treten bei einigen Verbindungen unterschiedliche Hydratstufen auf. Die Mischbarkeitsbereiche der untersuchten Anionen können durch den Ersatz in der Zwischenschicht dargestellt werden :

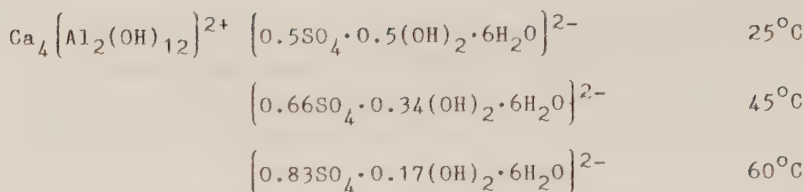


Der Einbau von Carbonat in Tetracalciumaluminathydrat geschieht nicht in Form einer Mischreihe - hier wird die intermediäre Phase Halbcarbonat stabil.

Der maximale Ersatz der einzelnen Anionen ist unterschiedlich groß. Es treten deshalb in den einzelnen Systemen verschiedene Grenzmischkristalle auf :

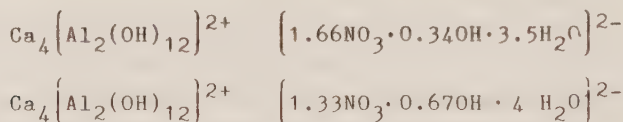


Neben diesen maximalen Austauschgrenzen treten oft noch stabile Zwischenstufen bei ganzzahligen Bruchteilen von $m/6$ auf. Die Mischbarkeit der Verbindungen in Abhängigkeit von der Temperatur wird am Beispiel von Monosulfat und Mononitrat demonstriert.



Mit ansteigender Temperatur werden immer sulfatreichere Mischkristalle gebildet. Bei 80°C schließlich ist keine Mischbarkeit zwischen Monosulfat und Monohydroxid mehr vorhanden - es wird auch bei sehr kleinen Sulfatgehalten nur Monosulfat gebildet.

Mononitrat und Monohydroxid bilden bei Raumtemperatur und 45°C keine Mischkristalle. Es treten allerdings stabile Zwischenstufen der Zusammensetzung



auf. Bei 60°C bilden diese beiden stabilen Zwischenstufen Mischkristalle miteinander.

Der erhebliche Einfluß der Temperatur auf die Stabilität der Calciumaluminathydrate wird auch am Beispiel der Mischkristallreihe Monohydroxid - Monocarbonat sichtbar. Bei 25°C tritt in diesem System Halbcarbonat als intermediäre Phase auf. Mit ansteigender Temperatur wird Halbcarbonat zunehmend instabiler, und bei 60°C tritt in diesem System nur noch Monocarbonat als laminares Calciumaluminathydroxisalz auf. Durch die erhöhte Reaktionstemperatur wird C_3AH_6 gebildet.

Die Untersuchung quaternärer Calciumaluminathydroxisalze bei Berücksichtigung des Einbaus von CO_3^{2-} sollte erste Ergebnisse zur Mischkristallbildung von Monocarbonat und Halbcarbonat liefern. FISCHER(1977) beschreibt im System Monocarbonat - Monosulfit die intermediäre Verbindung $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1/2\text{CaSO}_3 \cdot 1/2\text{CaCO}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$. Im System Mononitrat - Monocarbonat wird nach eigenen Untersuchungen die intermediäre Verbindung der Zusammensetzung $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2/3\text{CaCO}_3 \cdot 1/3\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ stabil. Diese Verbindung ist sowohl mit Monocarbonat als auch mit Mononitrat unmischbar. Die Untersuchungen über den Einbau von Sulfat und Hydroxid unter Beteiligung von Carbonat sind für den Reaktionsablauf bei der Erhärtung von Portlandzement als auch bei der späteren Einwirkung von Sulfationen auf erhärtete Bindemittel von großer technischer Bedeutung. Im System Monosulfat - Monocarbonat tritt bei 25°C neben den Endverbindungen nur die carbonatärmere Verbindung Halbcarbonat auf. Alle drei Phasen sind nicht miteinander mischbar. Bei Temperaturerhöhung auf 45°C wird Halbcarbonat nur im carbonatreichen Teil des Systems neben Monocarbonat gebildet. Bei Temperaturerhöhung auf 60°C ist Halbcarbonat nicht mehr stabil. Die Komponenten Monosulfat und Monocarbonat zeigen gleichbleibenden Schichtabstand, sind also nicht miteinander mischbar. Der Austausch von

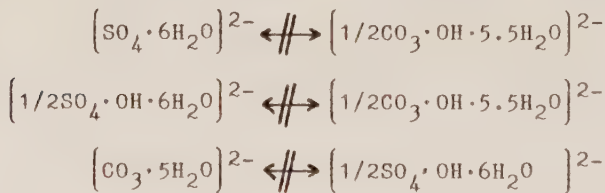


in der Zwischenschicht der Calciumaluminathydroxisalze ist nicht möglich. Im Dreikomponentensystem Monosulfat - Monohydroxid - Monocarbonat kristallisiert keine Verbindung, die CO_3^{2-} , OH^- und SO_4^{2-} in die Zwischenschicht einbaut. Monohydroxid und Monosulfat bilden Mischkristalle mit dem Grenzmischkristall Halbsulfat. CO_3^{2-} wird im System in Halbcarbonat und

Monocarbonat fixiert. Von besonderer Bedeutung ist in diesem Zusammenhang, daß bei der Untersuchung von Systemen mit Halbverbindungen die exakte Charakterisierung der Phasenverhältnisse nur bei Bearbeitung des jeweiligen Dreistoffsystems möglich ist. Im System Monosulfat - Monocarbonat - Monohydroxid ist folgender Austausch in der Zwischenschicht der Calciumaluminat-hydrate möglich :



Der Austausch in Mischkristallreihen, in denen sowohl Carbonat, Hydroxid als auch Sulfat teilnehmen, findet nicht statt.



Sulfationen werden durch Carbonationen aus Calciumaluminat-hydraten also nicht freigesetzt.

Der Einbau verschiedener Anionen in Calciumaluminat-hydroxisalze läßt sich durch einfache kristallchemische Regeln nicht beschreiben. Es ergeben sich aber trotzdem einige Kriterien für die Zusammensetzungen der Zwischenschichten und Mischkristallbildung bei laminaren Calciumaluminathydraten.

1. Bei Zusammensetzungen der Zwischenschichten, die einen Bruchteil von 6 ausmachen, treten bevorzugt stabile Zwischenstufen auf.

$$1/6 = 0.17 \quad 2/6 = 0.34 \quad 3/6 = 0.5$$

$$4/6 = 0.66 \quad 5/6 = 0.83 \quad 6/6 = 1.0$$

Während innerhalb von Mischkristallreihen ungeordnete Verteilung der Zwischenschichtanionen zu erwarten ist, deuten die Zwischenstufen auf geordnete Verteilung der Anionen hin.

2. Die Eigenschaften der untersuchten Anionen zeigen keine Beziehungen zu ihrem Verhalten bei Mischkristallbildung. Folgende Regeln können aber aufgestellt werden :

- a) Der Einbau dreifach geladener Zwischenschichtanionen gelingt nicht. Eine Ausnahme bildet hier der von KELLER beschriebene Einbau von $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ in Tetracalciumaluminathydrat.
- b) Verbindungen mit einwertigen Zwischenschichtanionen zeichnen sich durch einfaches Dehydratationsverhalten aus.
- c) Verbindungen mit einwertigen Zwischenschichtanionen bilden mit Verbindungen mit zweiwertigen Zwischenschichtanionen häufig intermediäre Verbindungen.
- d) Das Entwässerungsverhalten wird mit zunehmender Ladung und bei verschiedenen Zwischenschichtanionen komplizierter.
- e) Geometrisch ähnlich gebaute Ionen zeigen wenig gemeinsames Verhalten bei ihrem Einbau und bezüglich ihrer Mischbarkeit untereinander.

Die Mischbereiche der technisch wichtigen Verbindungen Monochlorid, Monosulfat und Monocarbonat können aus nachfolgenden schematischen Darstellungen entnommen werden.

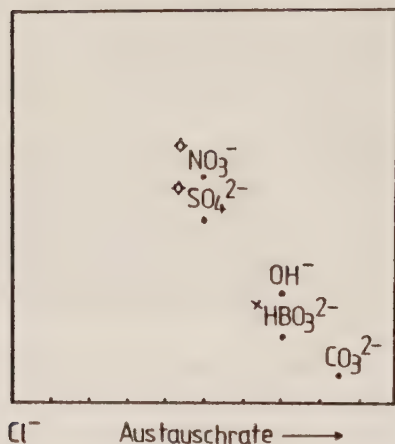
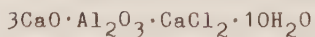


Abb.173 : Einbau verschiedener Anionen in



◆ : Einbau nach KUZEL(1969)

× : Einbau nach WENDA

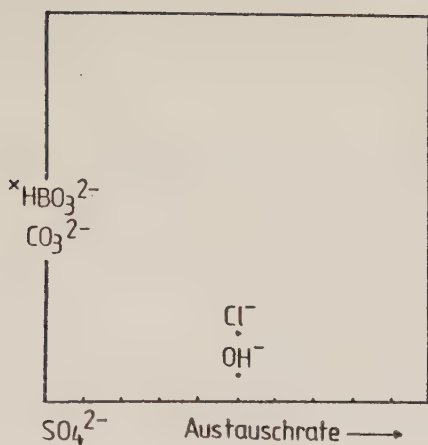
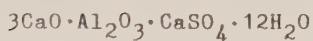


Abb.174 : Einbau verschiedener Anionen in



x : Einbau nach WENDA

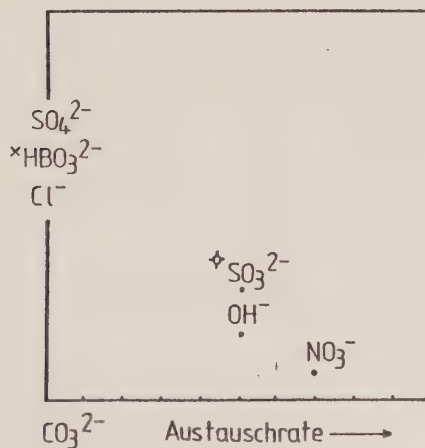


Abb.175 : Einbau verschiedener Anionen in



x : Einbau nach WENDA

◇ : Einbau nach FISCHER(1977)

3. Bei Einbau von kleinen Zwischenschichtanionen werden meist 6-Schichtstrukturen ausgebildet; bei Einbau größerer Zwischenschichtanionen meist 3-Schichtstrukturen.
4. Der Wassergehalt der Verbindungen ist abhängig vom Anionenbaustein, von der Temperatur und von der relativen Luftfeuchte.
5. Es treten oft keine exakt definierten Verbindungen auf, sondern meist Phasen, die eine gewisse Phasenbreite aufweisen.
6. Mischkristallbildung ist nicht nur zwischen Endverbindungen möglich, sondern auch stabile Überstrukturen können miteinander und mit Endgliedern Mischkristalle bilden.
7. Viele der laminaren Calciumaluminathydroxisalze sind nur pseudohexagonal. Ihre tatsächliche Symmetrie wird von den entsprechenden Monoklinen bzw. Triklinen Untergruppen bestimmt.
8. Wasserstoffbrückenbindung spielt bei Bildung der verschiedenen Hydratstufen eine entscheidende Rolle.
9. Laminare Verbindungen verhalten sich bezüglich des Einbaus von verschiedenen Anionen in die Zwischenschicht völlig anders als entsprechende nadelige Calciumaluminathydrate.
10. Anionen schwerlöslicher Calciumsalze können bei hohen pH-Werten in Calciumaluminathydrate eingebaut werden.
11. Verbindungen, die Hydroxidionen in der Zwischenschicht enthalten, sind instabiler als hydroxidfreie Verbindungen.
12. Der Einbau von Fe^{3+} anstelle von Al^{3+} in die Hauptschicht der Calciumaluminathydrate bewirkt Stabilitätsverminderung der Verbindungen. Die Fe^{3+} -haltigen Verbindungen sind oft bei Raumtemperatur nicht mehr stabil. Darstellungsversuche müssen deshalb bei niedrigen Temperaturen durchgeführt werden.



Zwischenschicht



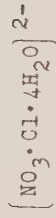
$$\begin{aligned} a_o &= 575 \text{ pm} \\ c_o &= 2625 \text{ pm} \end{aligned}$$



$$\begin{aligned} a_o &= 576 \text{ pm} \\ c_o &= 4711 \text{ pm} \end{aligned}$$



$$\begin{aligned} a_o &= 577 \text{ pm} \\ c_o &= 4915 \text{ pm} \end{aligned}$$



$$\begin{aligned} a_o &= 574 \text{ pm} \\ c_o &= 9828 \text{ pm} \end{aligned}$$



$$\begin{aligned} a_o &= 575 \text{ pm} \\ c_o &= 100.6 \text{ pm} \end{aligned}$$



$$\begin{aligned} a_o &= 1101 \text{ pm} \\ b_o &= 578 \text{ pm} \\ c_o &= 1659 \text{ pm} \\ \beta &= 92.11^\circ \end{aligned}$$



$$\begin{aligned} a_o &= 576 \text{ pm} \\ c_o &= 5041 \text{ pm} \end{aligned}$$



$$\begin{aligned} a_o &= 574 \text{ pm} \\ c_o &= 865 \text{ pm} \end{aligned}$$

Hauptschicht
 $\text{Ca}_4(\text{Al}_2(\text{OH})_{12})^{2+}_{12}$

Zwischenschicht



$a_o = 575 \text{ pm}$
 $c_o = 886 \text{ pm}$



$a_o = 574 \text{ pm}$
 $c_o = 4705 \text{ pm}$



$a_o = 997 \text{ pm}$
 $b_o = 574 \text{ pm}$
 $c_o = 1656 \text{ pm}$
 $\beta = 106.6^\circ$

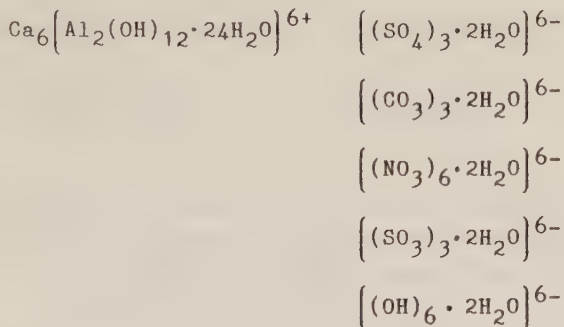


$a_o = 576 \text{ pm}$
 $c_o = 4703 \text{ pm}$



$a_o = 576 \text{ pm}$
 $c_o = 4666 \text{ pm}$

Für die Untersuchung zur Kristallchemie der Ettringite kamen nachfolgende Verbindungen zur Darstellung :



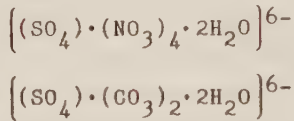
Zahlreichere weitere Ettringite, auch unter Berücksichtigung des Austausches von Al^{3+} gegen Fe^{3+} und Cr^{3+} sind von BUHLERT(1971) beschrieben. Bei eigenen Versuchen gelang sowohl die Darstellung des Chloridettringits, als auch eines phosphathaltigen Ettringits nicht. Es lassen sich allerdings einige charakteristische Merkmale dieser Verbindungsgruppe erkennen :

1. Die stabilste Verbindung der Ettringitgruppe ist der Calciumaluminatsulfatettringit .
2. Die enge Verwandtschaft der Ettringitverbindungen wird durch ihr ähnliches Entwässerungsverhalten, ihr ähnliches Röntgendiagramm und den kristallographisch gleichen Aufbau der Struktur dokumentiert.
3. Die nadeligen Verbindungen enthalten 32 -36 H_2O . Für den Sulfatettringit können zwei Entwässerungsstufen nachgewiesen werden, wobei zuerst 4 H_2O abgegeben werden und dann bei 80°C der gesamte Restwassergehalt in einer zweiten Entwässerungsstufe. Letztere Entwässerungsstufe ist ein Charakteristikum für alle Ettringitverbindungen. Die Kristallstruktur wird hierbei zerstört.
4. Die Größe und der geometrische Aufbau der Anionen spielt beim Einbau in die Ettringitstruktur eine wichtige Rolle. Die Wertigkeit dieser Anionen ist dagegen von untergeordneter Bedeutung.

Vollständige Mischbarkeit



Vergleicht man die Anionen Carbonat und Nitrat bezüglich ihres Einbaus in den Sulfatettringit, so zeigen sie folgende Zusammensetzung der Kanäle :



Beide Anionenkomplexe enthalten jeweils nur noch ein Sulfatmolekül für den Fall des Grenzmischkristalls. Der Einfluß der unterschiedlichen Größe kommt auch bei Vergleich der Ionen ClO_3^- , BrO_3^- und JO_3^- beim Einbau in die Ettringitstruktur zum Ausdruck. Der pyramidale Aufbau dieser Anionen, der nur unterschiedliche Größe des Zentralatoms aufweist, wird beim Einbau in die Ettringitstruktur in folgender Weise berücksichtigt : Mit zunehmender Größe des Zentralatoms wird eine fallende Menge in den Sulfatettringit eingebaut (BUHLERT). Vollständige Mischbarkeit mit Sulfatettringit weist der von WENDA (1983) beschriebene $\text{B}(\text{OH})_4$ -Ettringit auf.

4. Die Darstellung sulfatfreier Ettringite ist nur unter Benützung vieler experimenteller Vorsichtsmaßnahmen möglich. Häufig sind diese Verbindungen nur unter Verwendung der Saccharatmethode darstellbar.
5. Die Stabilisierung von Ettringitverbindungen durch Einbau von Sulfat ist möglich.
6. Strukturen des Ettringittyps werden stets dann gebildet, wenn große Anionenkonzentrationen auf eine bestimmte Kationenkonzentration treffen. Fällt die Anionenkonzentration, so findet die Bildung der entsprechenden laminaren Monophasen statt.

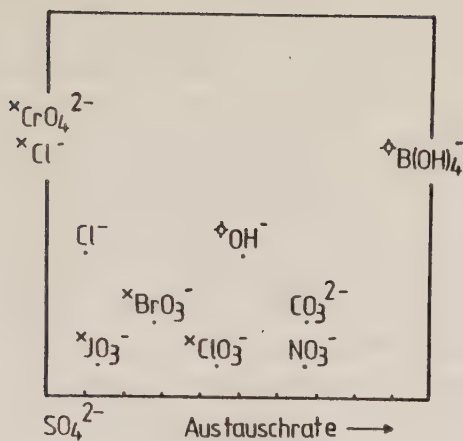
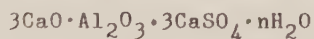


Abb.176 : Einbau verschiedener Anionen in



× : Einbau nach BUHLERT

⋄ : Einbau nach WENDA

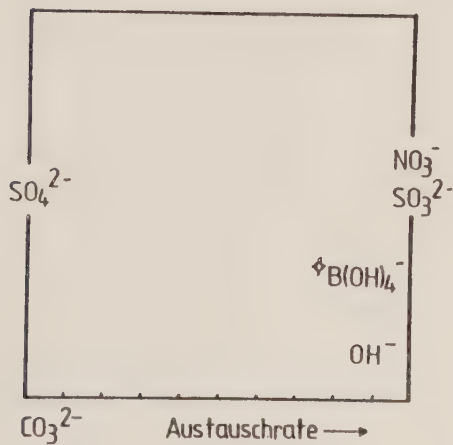
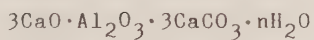


Abb. 177 : Einbau verschiedener Anionen in

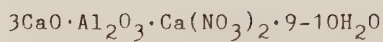


⋄ : Einbau nach WENDA

- 240
7. Der Übergang der Ettringitverbindung in die laminare Verbindung durch fallende Anionenkonzentration in der Lösung stellt eine Grundreaktion des Abbindeverhaltens von Zement dar. Die primäre Bildung von Sulfatettringit wird abgelöst durch Kristallisation von Monosulfat. Die Bildung von Mischkristallen bleibt hierbei noch unberücksichtigt. Anschließend findet Kristallisation von Mischkristallen zwischen Monosulfat und Monohydroxid statt. Die schematische Beschreibung dieser Reaktion wird allerdings durch die Berücksichtigung von Carbonat verkompliziert. Die Bildung carbonathaltiger Mischkristalle konnte allerdings nur für die Ettringitverbindungen nachgewiesen werden. Laminare Phasen bilden keine Mischkristalle, die gleichzeitig Sulfat und Carbonat in die Zwischenschicht einbauen.

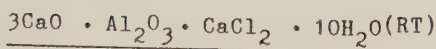
E. Gitterkonstanten und Indizierung

1. $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9-10\text{H}_2\text{O}$
2. $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (25°C)
3. $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (35°C)
4. $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$
5. $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$
6. $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$
7. $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$
8. $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1/2\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$
9. $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1/2\text{CaCO}_3 \cdot 1/2\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot 11.5\text{H}_2\text{O}$
10. $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2/3\text{CaCO}_3 \cdot 1/3\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$
11. $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32-36\text{H}_2\text{O}$
12. $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaCO}_3 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$
13. $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$
14. $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$
15. $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_3 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$



$$a_o = 574.8 \text{ pm} \quad c_o = 867 \text{ pm}$$

$2\theta(\text{Cu-K}_{\alpha 1})$	d-Werte($\text{\AA}$)	h	k	i	l
10.28	8.62	0	0	0	1
20.45	4.32	0	0	0	2
30.77	2.87	0	0	0	3
32.46	2.72	1	1	$\bar{2}$	1
35.46	2.49	1	0	$\bar{1}$	3
36.94	2.39	1	1	$\bar{2}$	2
40.87	2.16	0	0	0	4
43.49	2.03	1	1	$\bar{2}$	3
44.68	1.976	1	0	$\bar{1}$	4
46.96	1.880	2	0	$\bar{2}$	3
51.23	1.723	0	0	0	5
53.27	1.657	3	0	$\bar{3}$	0
54.36	1.624	3	0	$\bar{3}$	1



$$a_o = 997.0 \text{ pm}$$

$$b_o = 574 \text{ pm}$$

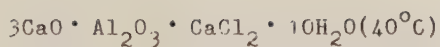
$$c_o = 1630.5 \text{ pm}$$

$$\beta = 104.5^\circ$$

$$C c, C 2/c$$

$2\theta(\text{Cu-K}_{\alpha_1})$	d-Werte(Å)	h	k	l
11.19	7.90	0	0	2
17.96	4.94	1	1	0
18.13	4.89	$\bar{1}$	1	1
19.94	4.45	$\bar{1}$	1	2
22.51	3.95	0	0	4
23.05	3.86	$\bar{1}$	1	3
23.87	3.73	2	0	2
25.29	3.52	$\bar{2}$	0	4
26.28	3.39	1	1	3
27.04	3.30	$\bar{1}$	1	4
31.16	2.87	0	2	0
31.68	2.82	0	2	1
32.69	2.74	$\bar{3}$	1	3
33.21	2.70	0	2	2
33.60	2.67	3	1	1
34.05	2.63	0	0	6
34.45	2.60	$\bar{2}$	0	6
34.91	2.568	$\bar{3}$	1	4
35.65	2.517	0	2	3 / 1 1 5
36.05	2.489	$\bar{4}$	0	2
36.20	2.479	3	1	2
36.76	2.443	$\bar{2}$	2	2

$2\theta(\text{Cu-K}_{\alpha_1})$	d-Werte($\text{\AA}$)	h	k	l
37.23	2.413	4	0	0
37.91	2.371	$\bar{3}$	1	5
38.49	2.337	$\bar{4}$	0	4
38.78	2.32	0	2	4
39.54	2.277	3	1	3
39.63	2.27	2	2	2
40.58	2.221	$\bar{2}$	2	4
41.58	2.17	$\bar{3}$	1	6
41.84	2.157	$\bar{1}$	1	7
42.55	2.123	0	2	5
43.06	2.099	2	0	6
43.40	2.083	3	1	4
44.05	2.054	$\bar{4}$	0	6
44.99	2.013	$\bar{2}$	0	8
45.76	1.981	2	2	4
45.96	1.973	0	0	8
46.33	1.958	1	1	7
46.81	1.939	0	2	6
47.15	1.926	$\bar{2}$	2	6
47.81	1.901	3	1	5
48.51	1.875	1	3	0 / $\bar{4}$ 2 1
49.01	1.857	$\bar{4}$	2	3
49.29	1.847	4	2	0
48.10	1.89	5	1	0
50.34	1.811	$\bar{3}$	1	8 / $\bar{4}$ 2 4
51.37	1.777	$\bar{5}$	1	5

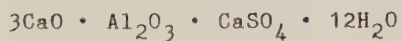


$a_0 = 573.8 \text{ pm}$, $c_0 = 4688.4 \text{ pm}$

R 3 c , R $\bar{3}$ c

$2\theta(\text{Cu-K}_{\alpha 1})$	d-Werte(Å)	h	k	l	l
11.32	7.81	0	0	0	6
18.24	4.86	1	0	$\bar{1}$	2
22.78	3.90	0	0	0	12
23.45	3.79	1	0	$\bar{1}$	8
26.11	3.41	1	0	$\bar{1}$	10
31.135	2.87	1	1	$\bar{2}$	0
31.66	2.82	1	1	$\bar{2}$	3
32.22	2.78	1	0	$\bar{1}$	14
33.226	2.69	1	1	$\bar{2}$	6
34.42	2.60	0	0	0	18
35.57	2.52	1	0	$\bar{1}$	16
35.70	2.51	1	1	$\bar{2}$	9
36.32	2.47	2	0	$\bar{2}$	2
36.94	2.43	2	0	$\bar{2}$	4
38.90	2.31	1	1	$\bar{2}$	12
39.35	2.29	2	0	$\bar{2}$	8
41.09	2.195	2	0	$\bar{2}$	10
42.65	2.12	1	0	$\bar{1}$	20
42.76	2.11	1	1	$\bar{2}$	15
45.40	1.996	2	0	$\bar{2}$	14
45.37	1.995	1	0	$\bar{1}$	22
45.49	1.992	0	0	0	24
47.07	1.929	1	1	$\bar{2}$	18

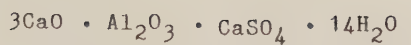
$2\theta(\text{Cu-K}_{\alpha_1})$	d-Werte($\text{\AA}$)	n	k	i	l
47.94	1.896	2	0	$\bar{2}$	16
48.54	1.874	2	1	$\bar{3}$	2
49.04	1.856	2	1	$\bar{3}$	4
49.41	1.843	2	1	$\bar{3}$	5
50.97	1.79	2	1	$\bar{3}$	8
51.84	1.762	2	1	$\bar{3}$	21
52.42	1.744	2	1	$\bar{3}$	10
53.21	1.72	2	1	$\bar{3}$	11
53.71	1.705	2	0	$\bar{2}$	20
54.09	1.694	1	0	$\bar{1}$	26
55.08	1.666	2	1	$\bar{3}$	13
55.36	1.658	3	0	$\bar{3}$	0
56.70	1.622	3	0	$\bar{3}$	6
58.27	1.582	2	1	$\bar{3}$	16



$$a_0 = 576.1 \text{ pm} \quad c_0 = 2683.1 \text{ pm} \quad R \ 3, R \ \bar{3}$$

$2\theta(\text{Cu-K}_{\alpha_1})$	d-Werte(Å)	h	k	l	1
9.89	8.94	0	0	0	3
18.08	4.90	1	0	$\bar{1}$	1
19.85	4.47	0	0	0	6
22.20	4.00	1	0	$\bar{1}$	4
24.35	3.65	1	0	$\bar{1}$	5
29.37	3.04	1	0	$\bar{1}$	7
29.96	2.98	0	0	0	9
31.04	2.88	1	1	$\bar{2}$	0
31.76	2.81	1	1	$\bar{2}$	2 (?)
32.14	2.78	1	0	$\bar{1}$	8
32.65	2.74	1	1	$\bar{2}$	3
36.15	2.48	2	0	$\bar{2}$	1
36.63	2.45	2	0	$\bar{2}$	2
37.11	2.42	1	1	$\bar{2}$	6
38.06	2.36	1	0	$\bar{1}$	10
38.49	2.34	2	0	$\bar{2}$	4
39.84	2.26	2	0	$\bar{2}$	5
40.32	2.234	0	0	0	12
41.18	2.19	1	0	$\bar{1}$	11
43.26	2.089	2	0	$\bar{2}$	7
43.68	2.07	1	1	$\bar{2}$	9
45.29	2.000	2	0	$\bar{2}$	8
47.66	1.906	1	0	$\bar{1}$	13

$2\theta(\text{Cu-K}_{\alpha_1})$	d-Werte($\text{\AA}$)	h	k	i	l
48.37	1.88	2	1	$\bar{3}$	1
49.90	1.825	2	0	$\bar{2}$	10
50.24	1.814	2	1	$\bar{3}$	4
51.04	1.787	0	0	0	15
51.34	1.778	2	1	$\bar{3}$	5
51.73	1.765	1	1	$\bar{2}$	12
52.66	1.736	2	1	$\bar{3}$	6
54.19	1.691	2	1	$\bar{3}$	7
54.69	1.676	1	1	$\bar{2}$	13
55.21	1.662	3	0	$\bar{3}$	0
56.24	1.654	3	0	$\bar{3}$	3
57.97	1.589	2	0	$\bar{2}$	13
58.00	1.588	1	0	$\bar{1}$	16
59.26	1.557	3	0	$\bar{3}$	6
59.93	1.542	2	1	$\bar{3}$	10

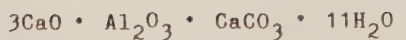


$a_o = 575 \text{ pm}$

$c_o = 2867 \text{ pm}$

$R \ 3, R \ \bar{3}$

$2\theta(\text{Cu-K}_{\alpha_1})$	d-Werte($\text{\AA}$)	h	k	i	l
9.30	9.50	0	0	0	3
18.55	4.78	0	0	0	6
21.71	4.09	1	0	$\bar{1}$	4
23.64	3.76	1	0	$\bar{1}$	5
27.99	3.18	0	0	0	9
31.08	2.875	1	1	$\bar{2}$	0
32.50	2.75	1	1	$\bar{2}$	3
36.12	2.48	1	0	$\bar{1}$	10
36.44	2.46	1	1	$\bar{2}$	6
37.29	2.41	2	0	$\bar{2}$	3
37.62	2.39	0	0	0	12
38.23	2.35	2	0	$\bar{2}$	4
38.97	2.31	1	0	$\bar{1}$	11
39.42	2.28	2	0	$\bar{2}$	5
40.18	2.24	1	1	$\bar{2}$	8
42.31	2.134	1	1	$\bar{2}$	9
44.91	2.016	1	0	$\bar{1}$	13
47.55	1.91	0	0	0	15
48.00	1.893	1	0	$\bar{1}$	14
48.75	1.866	2	1	$\bar{3}$	2
49.57	1.837	1	1	$\bar{2}$	12
50.66	1.800	2	0	$\bar{2}$	11
51.05	1.787	2	1	$\bar{3}$	5
55.30	1.659	3	0	$\bar{3}$	0
57.85	1.592	0	0	0	18



$$a_o = 578.3 \text{ pm}$$

$$b_o = 574.3 \text{ pm}$$

$$c_o = 785.6 \text{ pm}$$

$$\alpha = 92.60^\circ$$

$$\beta = 101.96^\circ$$

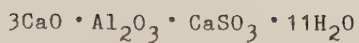
$$\gamma = 120.04^\circ$$

$$P \ 1, \ P \ \bar{1}$$

2 θ (Cu-K $_{\alpha 1}$)	d-Werte(Å)	h	k	l
11.67	7.58	0	0	1
18.09	4.90	0	1	0
18.97	4.67	$\bar{1}$	0	1
19.79	4.48	0	$\bar{1}$	1
20.39	4.35	$\bar{1}$	1	1
22.28	3.99	1	$\bar{1}$	1
23.49	3.78	0	0	2
24.34	3.65	1	0	1
25.74	3.46	$\bar{1}$	0	2
31.27	2.86	$\bar{1}$	$\bar{1}$	1
31.60	2.83	$\bar{2}$	1	0
32.12	2.78	$\bar{1}$	$\bar{1}$	0
32.83	2.73	1	$\bar{2}$	1
33.75	2.65	1	0	2
34.77	2.58	$\bar{1}$	$\bar{1}$	2
35.37	2.54	$\bar{2}$	1	2
35.56	2.52	0	0	3
35.92	2.50	$\bar{2}$	0	1
36.13	2.48	2	$\bar{1}$	1
36.70	2.446	0	$\bar{2}$	0
37.10	2.421	0	$\bar{1}$	3

$2\theta(\text{Cu-K}_{\alpha_1})$	d-Werte($\text{\AA}$)	h	k	l
38.42	2.34	$\bar{1}$	1	3
39.17	2.297	2	$\bar{2}$	1
40.18	2.242	0	$\bar{2}$	2
42.20	2.139	2	0	1
42.69	2.116	$\bar{2}$	1	3
43.10	2.096	0	1	3
43.79	2.065	2	$\bar{1}$	2
44.50	2.034	$\bar{2}$	0	3
44.73	2.024	1	0	3
45.02	2.011	1	1	2
45.50	1.991	2	$\bar{2}$	2
46.66	1.944	$\bar{1}$	0	4
46.75	1.941	1	$\bar{2}$	3
47.65	1.906	0	2	2
48.07	1.891	0	0	4
48.87	1.862	3	$\bar{2}$	0
49.91	1.825	$\bar{1}$	1	4
50.70	1.799	$\bar{3}$	2	2
52.12	1.751	$\bar{2}$	1	4
52.93	1.728	$\bar{2}$	0	4
53.40	1.714	1	$\bar{1}$	4
54.16	1.691	2	$\bar{2}$	3
55.08	1.665	$\bar{3}$	0	1
57.00	1.614	$\bar{1}$	3	2
57.40	1.603	0	$\bar{3}$	2
58.38	1.579	2	2	4

$2\theta(\text{Cu-K}_{\alpha_1})$	d-Werte($\text{\AA}$)	h	k	l
58.85	1.567	$\bar{1}$	0	5
59.62	1.549	2	0	3
61.22	1.512	0	0	5
62.05	1.494	3	0	1
63.35	1.466	3	$\bar{3}$	2
64.39	1.445	$\bar{4}$	2	1
64.94	1.434	$\bar{2}$	4	0
66.18	1.41	1	$\bar{1}$	5
66.93	1.396	$\bar{2}$	4	0
67.50	1.386	$\bar{4}$	3	1
67.95	1.378	0	1	5
70.17	1.340	1	$\bar{4}$	2
71.00	1.326	2	0	4
72.16	1.307	$\bar{1}$	0	6

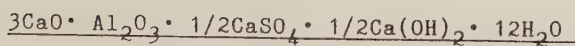


$$a_0 = 577.6 \text{ pm}$$

$$c_0 = 5124 \text{ pm}$$

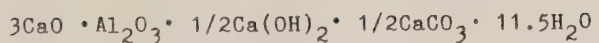
$2\theta (\text{Cu-K}\alpha_1)$	d-Werte(Å)	h	k	l	l
10.35	8.54	0	0	0	6
20.78	4.27	0	0	0	12
22.53	3.94	1	0	$\bar{1}$	8
23.66	3.75	1	0	$\bar{1}$	9
24.85	3.58	1	0	$\bar{1}$	10
30.94	2.89	1	1	$\bar{2}$	0
31.40	2.84	0	0	0	18
32.70	2.73	1	1	$\bar{2}$	6
33.32	2.69	1	1	$\bar{2}$	7
34.02	2.63	1	1	$\bar{2}$	8
34.80	2.58	1	1	$\bar{2}$	9
36.05	2.49	2	0	$\bar{2}$	2
36.57	2.46	2	0	$\bar{2}$	4
37.57	2.40	1	1	$\bar{2}$	12
38.61	2.33	2	0	$\bar{2}$	8
39.48	2.28	1	0	$\bar{1}$	20
39.72	2.27	1	1	$\bar{2}$	14
40.08	2.25	2	0	$\bar{2}$	10
42.09	2.14	1	1	$\bar{2}$	16
42.30	2.13	0	0	0	24
42.79	2.11	1	0	$\bar{1}$	22
43.35	2.085	1	1	2	17
43.80	2.065	2	0	$\bar{2}$	14

$2\theta(\text{Cu-K}_{\alpha_1})$	d-Werte($\text{\AA}$)	h	k	i	l
44.66	2.027	1	1	$\bar{2}$	18
46.01	1.97	1	1	$\bar{2}$	19
46.19	1.96	1	0	$\bar{1}$	24
47.18	1.924	2	0	$\bar{2}$	17
48.40	1.879	2	1	$\bar{3}$	3
48.40	1.879	2	0	$\bar{2}$	18
48.82	1.863	1	1	$\bar{2}$	21
49.68	1.833	1	0	$\bar{1}$	26
50.84	1.794	2	1	$\bar{3}$	9
50.98	1.789	2	0	$\bar{2}$	20
53.61	1.708	0	0	0	30
55.03	1.667	3	0	$\bar{3}$	0
59.46	1.553	3	0	$\bar{3}$	12
59.77	1.545	1	1	$\bar{2}$	28


 $a_0 = 575.5 \text{ pm}$
 $c_0 = 2625.0 \text{ pm}$
 $R \ 3, R \ \bar{3}$

$2\theta(\text{Cu-K}_{\alpha_1})$	d-Werte(Å)	h	k	i	l
10.10	8.75	0	0	0	3
18.10	4.90	1	0	$\bar{1}$	1
20.28	4.38	0	0	0	6
22.38	3.97	1	0	$\bar{1}$	4
24.61	3.61	1	0	$\bar{1}$	5
31.05	2.88	1	1	$\bar{2}$	0
32.64	2.74	1	0	$\bar{1}$	8
32.73	2.73	1	1	$\bar{2}$	3
36.67	2.45	2	0	$\bar{2}$	2
37.37	2.40	1	1	$\bar{2}$	6
38.61	2.33	2	0	$\bar{2}$	4
38.74	2.32	1	0	$\bar{1}$	10
40.02	2.23	2	0	$\bar{2}$	5
41.23	2.19	0	0	0	12
41.94	2.152	1	0	$\bar{1}$	11
44.18	2.048	1	1	$\bar{2}$	9
45.68	1.984	2	0	$\bar{2}$	8
48.40	1.879	1	1	$\bar{2}$	9
48.61	1.871	1	0	$\bar{1}$	13
50.35	1.81	2	1	$\bar{3}$	4
50.45	1.807	2	0	$\bar{2}$	10
52.23	1.749	0	0	0	15
52.50	1.741	1	1	$\bar{2}$	12

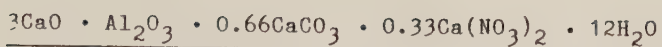
$2\theta(\text{Cu-K}_{\alpha_1})$	d-Werte($\text{\AA}$)	h	k	i	l
55.24	1.661	3	0	$\bar{3}$	0
58.81	1.568	2	0	$\bar{2}$	13
59.24	1.558	1	0	$\bar{1}$	16
59.46	1.553	3	0	$\bar{3}$	6
60.44	1.530	2	1	$\bar{3}$	10



$a_0 = 577 \text{ pm}$ $c_0 = 4919.9 \text{ pm}$ $R \ 3 \ c, \ R \ \bar{3} \ c$

$2\theta(\text{Cu-K}_{\alpha_1})$	d-Werte($\text{\AA}$)	h	k	l	l
10.78	8.20	0	0	0	6
19.15	4.63	1	0	$\bar{1}$	4
21.66	4.10	0	0	0	12
22.91	3.88	1	0	$\bar{1}$	8
25.38	3.51	1	0	$\bar{1}$	10
30.98	2.88	1	1	$\bar{2}$	0
31.46	2.84	1	1	$\bar{2}$	3
32.73	2.73	0	0	0	18
32.88	2.72	1	1	$\bar{2}$	6
34.20	2.62	1	0	$\bar{1}$	16
35.15	2.55	1	1	$\bar{2}$	9
36.68	2.448	2	0	$\bar{2}$	4
38.12	2.359	1	1	$\bar{2}$	12
38.87	2.315	2	0	$\bar{2}$	8
40.46	2.227	2	0	$\bar{2}$	10
40.84	2.208	1	0	$\bar{1}$	20
41.63	2.167	1	1	$\bar{2}$	15
44.15	2.05	0	0	0	24
44.36	2.04	1	0	$\bar{1}$	22
44.44	2.037	2	0	$\bar{2}$	14
45.68	1.984	1	1	$\bar{2}$	18
46.8	1.94	2	0	$\bar{2}$	16
48.75	1.87	2	1	$\bar{3}$	4

$2\theta(\text{Cu-K}_{\alpha_1})$	d-Werte(Å)	h	k	l	l
51.59	1.77	1	0	$\bar{1}$	26
52.13	1.753	2	0	$\bar{2}$	20
54.23	1.69	2	1	$\bar{3}$	13
55.09	1.666	3	0	$\bar{3}$	0
59.90	1.54	3	0	$\bar{3}$	12



$$a_o = 1101 \text{ pm}$$

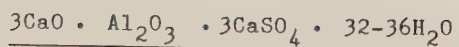
$$b_o = 578 \text{ pm}$$

$$c_o = 1660 \text{ pm}$$

$$\gamma = 92.07^\circ$$

$2\theta(\text{Cu-K}\alpha_1)$	d-Werte(Å)	h	k	l
10.64	8.31	0	0	2
16.20	5.47	0	1	1
16.76	5.29	$\bar{2}$	0	1
18.01	4.92	$\bar{1}$	1	1
19.04	4.66	$\bar{2}$	0	2
21.40	4.15	0	0	4
22.79	3.90	$\bar{2}$	1	1
23.45	3.79	$\bar{1}$	1	3
25.06	3.55	3	0	1
27.23	3.27	$\bar{2}$	1	3
30.90	2.89	0	2	0
32.37	2.76	0	0	6
32.80	2.73	0	2	2
33.90	2.64	1	2	2
33.93	2.64	$\bar{4}$	0	2
35.05	2.56	2	2	0
35.53	2.524	2	2	1
36.52	2.458	$\bar{2}$	2	2
36.70	2.446	3	1	4
38.10	2.359	4	1	2
38.67	2.326	$\bar{1}$	2	4
40.25	2.238	4	1	3

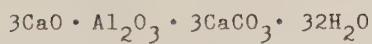
$2\theta(\text{Cu-K}_{\alpha_1})$	d-Werte($\text{\AA}$)	h	k	l
40.47	2.226	3	1	5
41.15	2.191	5	0	1
41.46	2.176	3	2	2
42.67	2.117	3	2	3
43.62	2.073	0	0	8
43.70	2.069	5	0	3
43.90	2.06	2	1	7
44.10	2.051	1	0	8
45.12	2.007	2	2	5
45.39	1.996	0	2	6
46.30	1.959	3	0	7
46.58	1.948	5	1	3
48.50	1.875	0	3	2
49.77	1.83	6	0	1



$a_0 = 1122 \text{ pm}$ $c_0 = 2150.4 \text{ pm}$ P 3 1 c

$2\theta(\text{Cu-K}_{\alpha 1})$	d-Werte(Å)	h	k	l	l
9.10	9.71	1	0	$\bar{1}$	0
15.77	5.61	1	1	$\bar{2}$	0
16.46	5.38	0	0	0	4
17.84	4.97	1	1	$\bar{2}$	2
18.25	4.86	2	0	$\bar{2}$	0
18.85	4.70	1	0	$\bar{1}$	4
22.89	3.88	1	1	$\bar{2}$	4
24.68	3.60	2	0	$\bar{2}$	4
24.23	3.67	2	1	$\bar{3}$	0
25.63	3.47	2	1	$\bar{3}$	2
27.52	3.24	3	0	$\bar{3}$	0
29.55	3.02	1	1	$\bar{2}$	6
31.89	2.80	2	2	$\bar{4}$	0
32.24	2.77	3	0	$\bar{3}$	4
33.00	2.71	2	2	$\bar{4}$	2
33.20	2.696	1	1	$\bar{2}$	7
34.27	2.614	2	2	$\bar{4}$	3
34.96	2.564	2	1	$\bar{3}$	6
36.08	2.487	2	2	$\bar{4}$	4
37.07	2.423	1	1	$\bar{2}$	8
37.30	2.408	3	1	$\bar{4}$	4
38.25	2.35	2	0	$\bar{2}$	8
40.41	2.23	3	2	$\bar{5}$	0

$2\theta(\text{Cu-K}_{\alpha_1})$	d-Werte(Å)	h	k	i	l
40.80	2.209	2	2	$\bar{4}$	6
41.33	2.182	3	2	$\bar{5}$	2
41.90	2.154	3	1	$\bar{4}$	6
42.40	2.129	3	2	$\bar{5}$	3
42.61	2.119	4	1	$\bar{5}$	0
43.03	2.10	1	0	$\bar{1}$	10
43.95	2.058	3	2	$\bar{5}$	4
45.12	2.007	1	1	$\bar{2}$	10
45.99	1.971	4	1	$\bar{5}$	4
46.69	1.943	5	0	$\bar{5}$	0



$$a_0 = 1085.9 \text{ pm}$$

$$c_0 = 2122 \text{ pm}$$

$2\theta(\text{Cu-K}_{\alpha_1})$	d-Werte(Å)	h	k	l	l
9.39	9.41	1	0	$\bar{1}$	0
16.30	5.43	1	1	$\bar{2}$	0
16.70	5.30	0	0	0	4
18.32	4.84	1	1	$\bar{2}$	2
19.18	4.62	1	0	$\bar{1}$	4
23.40	3.80	1	1	$\bar{2}$	4
25.27	3.52	2	0	$\bar{2}$	4
26.40	3.37	2	1	$\bar{3}$	2
30.13	2.96	1	1	$\bar{2}$	6
32.97	2.71	2	2	$\bar{4}$	0
33.16	2.70	3	0	$\bar{3}$	4
34.08	2.63	2	2	$\bar{4}$	2
34.34	2.61	3	1	$\bar{4}$	0
35.40	2.53	2	2	$\bar{4}$	3
35.77	2.51	2	1	$\bar{3}$	6
37.17	2.41	2	2	$\bar{4}$	4
37.71	2.38	1	1	$\bar{2}$	8
38.42	2.34	3	1	$\bar{4}$	4
38.95	2.31	2	0	$\bar{2}$	8
41.88	2.155	3	2	$\bar{5}$	0
42.50	2.125	2	1	$\bar{3}$	8
42.73	2.114	3	2	$\bar{5}$	2
43.06	2.098	3	1	$\bar{4}$	6

$2\theta(\text{Cu-K}_{\alpha_1})$	d-Werte($\text{\AA}$)	h	k	i	l
43.82	2.064	3	2	5	3
44.08	2.052	4	1	5	0
45.34	1.998	3	2	5	4
45.87	1.976	1	1	2	10
48.91	1.86	3	1	4	8
49.99	1.822	2	1	3	10
51.18	1.783	3	3	6	2
51.90	1.76	4	0	4	8
52.65	1.736	1	0	1	12

$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ (carbonatfrei, nach WENDA 1984)

$a_0 = 1090 \text{ pm}$

$c_0 = 2127 \text{ pm}$

$2\theta(\text{Cu-K}_{\alpha_1})$	d-Werte(Å)	h	k	l	1
9.35	9.45	1	0	$\bar{1}$	0
16.24	5.45	1	1	$\bar{2}$	0
18.27	4.85	1	1	$\bar{2}$	2
19.14	4.63	1	0	$\bar{1}$	4
23.35	3.81	1	1	$\bar{2}$	4
25.20	3.53	2	0	$\bar{2}$	4
26.30	3.39	2	1	$\bar{3}$	2
30.04	2.97	1	1	$\bar{2}$	6
33.05	2.71	3	0	$\bar{3}$	4
33.25	2.69	3	1	$\bar{4}$	2
35.65	2.52	2	1	$\bar{3}$	6
41.77	2.16	2	2	$\bar{4}$	6
42.90	2.106	3	1	$\bar{4}$	6
45.17	2.01	3	2	$\bar{5}$	4
48.17	1.887	5	0	$\bar{5}$	0
49.87	1.827	2	1	$\bar{3}$	10



$a_o = 1089 \text{ pm}$

$c_o = 2128.6 \text{ pm}$

$2\theta(\text{Cu-K}_{\alpha 1})$	d-Werte(Å)	h	k	l	l
9.36	9.44	1	0	$\bar{1}$	0
16.25	5.45	1	1	$\bar{2}$	0
18.25	4.86	1	1	$\bar{2}$	2
19.11	4.64	1	0	$\bar{1}$	4
23.33	3.81	1	1	$\bar{2}$	4
16.64	5.32	0	0	0	4
25.21	3.53	2	0	$\bar{2}$	4
26.32	3.38	2	1	$\bar{3}$	2
30.03	2.97	1	1	$\bar{2}$	6
33.09	2.70	3	0	$\bar{3}$	4
33.65	2.66	0	0	0	8
34.22	2.62	3	1	$\bar{4}$	0
35.28	2.54	2	2	$\bar{4}$	3
35.67	2.51	2	1	$\bar{3}$	6
37.07	2.42	2	2	$\bar{4}$	4
38.31	2.55	3	1	$\bar{4}$	4
38.84	2.32	2	0	$\bar{2}$	8
41.82	2.158	2	2	$\bar{4}$	6
42.92	2.105	3	1	$\bar{4}$	6
43.94	2.058	4	1	$\bar{5}$	0
45.18	2.005	3	2	$\bar{5}$	4
45.74	1.981	1	1	$\bar{2}$	10
48.20	1.886	5	0	$\bar{5}$	0

$2\theta(\text{Cu-K}_{\alpha_1})$	d-Werte($\text{\AA}$)	h	k	l	l
48.75	1.866	3	1	4	8
49.84	1.628	2	1	3	10
50.99	1.789	3	3	6	2
51.72	1.765	4	0	4	8
51.95	1.758	4	2	6	2
53.30	1.717	3	3	6	4
54.10	1.693	5	1	6	0
54.90	1.67	3	3	6	5
56.50	1.627	4	1	3	8



$a_0 = 1107 \text{ pm}$

$c_0 = 2130 \text{ pm}$

$2\theta(\text{Cu-K}_{\alpha_1})$	d-Werte(Å)	h	k	i	l
9.22	9.58	1	0	$\bar{1}$	0
15.98	5.54	1	1	$\bar{2}$	0
18.04	4.91	1	1	$\bar{2}$	2
19.04	4.66	1	0	$\bar{1}$	4
23.12	3.84	1	1	$\bar{2}$	4
24.55	3.62	2	1	$\bar{3}$	0
24.98	3.56	2	0	$\bar{2}$	4
25.93	3.43	2	1	$\bar{3}$	2
27.87	3.20	3	0	$\bar{3}$	0
29.90	2.99	1	1	$\bar{2}$	6
32.36	2.76	2	2	$\bar{4}$	0
32.67	2.74	3	0	$\bar{3}$	4
33.66	2.66	3	1	$\bar{4}$	0
34.76	2.58	2	2	$\bar{4}$	3
35.37	2.535	2	1	$\bar{3}$	6
36.58	2.454	2	2	$\bar{4}$	4
37.43	2.40	1	1	$\bar{2}$	8
37.77	2.379	3	1	$\bar{4}$	4
38.67	2.326	2	0	$\bar{2}$	8
41.20	2.189	3	2	$\bar{5}$	1
41.33	2.182	2	2	$\bar{4}$	6
41.87	2.155	3	2	$\bar{5}$	2
42.42	2.129	3	1	$\bar{4}$	6

$2\theta(\text{Cu-K}_{\alpha_1})$	d-Werte(Å)	h	k	i	l
43.25	2.09	4	1	5	0
44.53	2.032	3	2	5	4
45.62	1.986	1	1	2	10
46.67	1.944	2	0	2	10
49.83	1.828	1	1	2	11
50.27	1.813	4	2	6	0
50.60	1.802	4	1	5	6
51.40	1.776	0	0	0	12
52.48	1.742	3	3	6	4
53.30	1.717	5	1	6	1
54.23	1.689	1	1	2	12
55.85	1.644	4	1	5	8
57.57	1.599	6	0	6	0
59.37	1.555	5	0	5	8

F. Anhang : Tabellen zur Mischkristallbildung laminarer
und nadeliger Calciumaluminathydrate

Zusammensetzung	Gitterkonstanten Schichtdicke c'	Gitterkonstanten Schichtdicke c'	Zusammensetzung	Gitterkonstanten Schichtdicke c'	Gitterkonstanten Schichtdicke c'
Mol-% SO_4	Monosulfat	Monohydroxid	Mol-% SO_4	Monosulfat	Monohydroxid
1	a = 576.1 $\pm$. 1 c = 2683.1 $\pm$. 5 c' = 894.4		.9	a = 575.9 $\pm$. 1 c = 2676.3 $\pm$. 5 c' = 892.1	
.8	a = 576 $\pm$. 1 c = 2675.7 $\pm$. 6 c' = 891.4		.7	a = 575.8 $\pm$. 2 c = 2658 $\pm$. 5 c' = 886	
.6	a = 575.2 $\pm$. 1 c = 2642.5 $\pm$. 5 c' = 880.8		.5	a = 575.7 $\pm$. 1 c = 2638.3 $\pm$. 5 c' = 879.4	
.4	a = 575.8 $\pm$. 1 c = 2637.3 $\pm$. 4 c' = 879.1	a = 575.4 $\pm$. 2 c = 6397.2 $\pm$. 6 c' = 1066.2	.3	a = 575.4 $\pm$. 1 c = 2637.7 $\pm$. 4 c' = 879.2	a = 575.2 $\pm$. 1 c = 6402 $\pm$. 7 c' = 1067
.2	a = 575.7 $\pm$. 1 c = 2636.8 $\pm$. 8 c' = 878.9	a = 575.1 $\pm$. 2 c = 6392.4 $\pm$. 8 c' = 1065.4	.1	a = 575.1 $\pm$. 1 c = 2638.6 $\pm$. 5 c' = 879.5	a = 575.7 $\pm$. 2 c = 6396.6 $\pm$. 7 c' = 1066.1
0		a = 574.6 $\pm$. 1 c = 6397.2 $\pm$. 8 c' = 1066.2			

TABELLE: Gitterkonstanten der Phasen in der Mischkristallreihe Monosulfat - Monohydroxid bei Raumtemperatur und 100% r.F.
(ANGABEN IN PM)

Zusammensetzung	Gitterkonstanten	Gitterkonstanten	Zusammensetzung	Gitterkonstanten	Gitterkonstanten
Mol-% SO_4	Schichtdicke c' Monosulfat	Schichtdicke c' Monohydroxid	Mol-% SO_4	Schichtdicke c' Monosulfat	Schichtdicke c' Monohydroxid
1	$a = 576.1 \pm 1$ $c = 2683.1 \pm 5$ $c' = 894.4$		.9	$a = 575 \pm 1$ $c = 2681.2 \pm 5$ $c' = 893.7$	
.8	$a = 576.1 \pm 1$ $c = 2669.6 \pm 4$ $c' = 889.9$		.7	$a = 575.7 \pm 1$ $c = 2653 \pm 4$ $c' = 884.3$	
.6	$a = 575.7 \pm 1$ $c = 2634.6 \pm 5$ $c' = 878.2$		.45	$a = 575.4 \pm 1$ $c = 2625 \pm 5$ $c' = 875$	$a = 575 \pm 1$ $c = 9527 \pm 8$ $c' = 793.9$
.4	$a = 575.9 \pm 1$ $c = 2637.4 \pm 4$ $c' = 879.1$	$a = 575.2 \pm 1$ $c = 9530.1 \pm 9$ $c' = 794.2$	.3	$a = 575.2 \pm 1$ $c = 2623.7 \pm 4$ $c' = 874.6$	$a = 575.1 \pm 1$ $c = 9527.6 \pm 7$ $c' = 794$
.2	$a = 575.5 \pm 1$ $c = 2627.4 \pm 8$ $c' = 875.8$	$a = 575.2 \pm 2$ $c = 9528.2 \pm 8$ $c' = 794$	.1	$a = 575.3 \pm 1$ $c = 2622.3 \pm 2$ $c' = 874.3$	$a = 574.9 \pm 2$ $c = 9528.8 \pm 7$ $c' = 793.9$
0		$a = 575 \pm 1$ $c = 9527 \pm 7$ $c' = 793.9$			

TABELLE: Gitterkonstanten der Phasen in der Mischkristallreihe Monosulfat - Monohydroxid bei Raumtemperatur und 35 % r.F.
(ANGABEN IN PM)

Zusammensetzung Mol-% Cl	Gitterkonstanten Monochlorid	Gitterkonstanten Monohydroxid	Zusammensetzung Mol-% Cl	Gitterkonstanten Monochlorid	Gitterkonstanten Monohydroxid
1	a= 997 +- 2 b= 574 +- 1 c= 1630.3 +- 2 θ= 104.53 +- 3 c'= 139.1		.9	a= 997 +- 2 b= 574 +- 1 c= 1628.1 +- 3 θ= 104.38 +- 2 c'= 139.5	
.7	a= 996.4 +- 4 b= 574.3 +- 2 c= 1628 +- 2 θ= 104.4 +- 2 c'= 788.4		.6	a= 996.7 +- 2 b= 574.2 +- 1 c= 1633 +- 2 θ= 104.78 +- 2 c'= 789.5	
.5	a= 997 +- 2 b= 574.2 +- 1 c= 1638 +- 3 θ= 105.18 +- 2 c'= 790.4		.4	a= 996.8 +- 2 b= 574 +- 1 c= 1648.3 +- 3 θ= 105.58 +- 3 c'= 792.7	
.3	a= 997.4 +- 2 b= 573.8 +- 2 c= 1653.2 +- 3 θ= 106.21 +- 3 c'= 793.7	a= 575 +- 1 c= 6396.6 +- 6 c'= 1066.1	.2	a= 997.3 +- 3 b= 573.9 +- 1 c= 1655.3 +- 3 θ= 106.44 +- 2 c'= 793.8	a= 575.1 +- 1 c= 6397.2 +- 5 c'= 1066.2
.1	a= 997.4 +- 3 b= 574.1 +- 1 c= 1660 +- 3 θ= 106.83 +- 2 c'= 794.4	a= 575.2 +- 2 c= 6396.7 +- 7 c'= 1066.1	0		a= 574.6 +- 1 c= 6397.2 +- 7 c'= 1066.2

BELE: Gitterkonstanten der Phasen in der Mischkristallreihe Monochlorid - Monohydroxid bei Raumtemperatur und 100% r.F.

Zusammensetzung Mol-% Cl	Gitterkonstanten Monochlorid	Gitterkonstanten Monohydroxid	Zusammensetzung Mol-% Cl	Gitterkonstanten Monochlorid	Gitterkonstanten Monohydroxid
1	a= 997 +- 2 b= 574 +- 1 c= 1630.3 +- 2 B= 104.53 +- 2 c'= 789.1		.9	a= 996.3 +- 2 b= 573.6 +- 1 c= 1629.8 +- 2 B= 104.56 +- 2 c'= 789.4	
.7	a= 996.7 +- 2 b= 574 +- 1 c= 1629.8 +- 2 B= 104.47 +- 3 c'= 789.1		.6	a= 996.8 +- 2 b= 574.1 +- 2 c= 1632.7 +- 2 B= 104.72 +- 3 c'= 789.6	
.5	a= 997.3 +- 2 b= 573.8 +- 1 c= 1640.8 +- 3 B= 105.1 +- 3 c'= 791.9		.4	a= 997 +- 2 b= 574.1 +- 1 c= 1647.3 +- 3 B= 105.7 +- 2 c'= 792.9	
.3	a= 997 +- 2 b= 574 +- 2 c= 1653.2 +- 6 B= 106.23 +- 7 c'= 793.6	a= 575 +- 1 c= 9527 +- 8 c'= 793.9	.2	a= 997.5 +- 2 b= 573.8 +- 2 c= 1656 +- 3 B= 106.44 +- 2 c'= 794.1	a= 575.1 +- 1 c= 9527.6 +- 5 c'= 794
.1	a= 997.9 +- 2 b= 574.2 +- 2 c= 1659.3 +- 3 B= 106.82 +- 3 c'= 794.1	a= 575.2 +- 1 c= 9528 +- 9 c'= 794	0		a= 574.6 +- 1 c= 9532.1 +- 5 c'= 794.5

TABELLE: Bitterkonstanten der Phasen in der Mischkristallreihe Monochlorid - Monohydroxid bei Raumtemperatur und 33 % r.F.
(Angaben in pm)

Zusammensetzung	Gitterkonstanten	Gitterkonstanten	Zusammensetzung	Gitterkonstanten	Gitterkonstanten
Mol-% SO_3	Schichtdicke c' Monosulfit	Schichtdicke c' Monohydroxid	Mol-% SO_3	Schichtdicke c' Monosulfit	Schichtdicke c' Monohydroxid
1	a= 577.6 $\pm$. 2 c= 5124 $\pm$. 2 c'= 854		.9	a= 577.3 $\pm$. 1 c= 5110 $\pm$. 3 c'= 851.7	
.8	a= 577.1 $\pm$. 1 c= 5105.3 $\pm$. 3 c'= 850.9		.7	a= 576.7 $\pm$. 1 c= 5098 $\pm$. 2 c'= 849.7	
.6	a= 576.4 $\pm$. 1 c= 5096.0 $\pm$. 4 c'= 847.7		.5	a= 576.2 $\pm$. 1 c= 5077.5 $\pm$. 2 c'= 846.2	
.4	a= 575.9 $\pm$. 1 c= 5059.1 $\pm$. 3 c'= 843.2		.3	a= 575.9 $\pm$. 1 c= 5046 $\pm$. 2 c'= 841	a= 574.8 $\pm$. 2 c= 6398 $\pm$. 5 c'= 1066.4
.2	a= 575.8 $\pm$. 1 c= 5041.1 $\pm$. 3 c'= 840.2	a= 575 $\pm$. 2 c= 6396.8 $\pm$. 4 c'= 1066.1	.1	a= 575.1 $\pm$. 1 c= 5040 $\pm$. 4 c'= 840	a= 575.2 $\pm$. 1 c= 6397.5 $\pm$. 3 c'= 1066.2
0		a= 574.6 $\pm$. 1 c= 6397.2 $\pm$. 7 c'= 1066.2			

TABELLE : Gitterkonstanten in der Mischkristallreihe Monosulfit - Monohydroxid
(Angaben in μ)

Zusammensetzung	Gitterkonstanten	Gitterkonstanten	Zusammensetzung	Gitterkonstanten	Gitterkonstanten
Mol-% SO_3	Schichtdicke c' Monosulfit	Schichtdicke c' Monohydroxid	Mol-% SO_3	Schichtdicke c' Monosulfit	Schichtdicke c' Monohydroxid
1	a= 577.6 $\pm$. 2 c= 5124 $\pm$. 2 c'= 854		.9	a= 577.1 $\pm$. 1 c= 5111 $\pm$. 2 c'= 851.8	
.8	a= 577 $\pm$. 1 c= 5106 $\pm$. 2 c'= 851		.7	a= 576.7 $\pm$. 1 c= 5096.1 $\pm$. 2 c'= 849.4	
.6	a= 576.5 $\pm$. 1 c= 5086.1 $\pm$. 2 c'= 847.7		.5	a= 576.2 $\pm$. 1 c= 5077.5 $\pm$. 2 c'= 846.3	
.4	a= 576 $\pm$. 1 c= 5057.6 $\pm$. 2 c'= 842.9		.3	a= 575.9 $\pm$. 1 c= 5045.4 $\pm$. 2 c'= 840.9	a= 574.9 $\pm$. 1 c= 9527.8 $\pm$. 5 c'= 794
.2	a= 576 $\pm$. 1 c= 5040.3 $\pm$. 3 c'= 840.05	a= 575 $\pm$. 1 c= 9526.9 $\pm$. 6 c'= 793.9	.1	a= 575.9 $\pm$. 1 c= 5040.9 $\pm$. 4 c'= 840.2	a= 575.1 $\pm$. 1 c= 9527.5 $\pm$. 3 c'= 794
0		a= 574.6 $\pm$. 1 c= 9532.1 $\pm$. 5 c'= 794.3			

TABELLE : Gitterkonstanten in der Mischkristallreihe Monosulfit - Monohydroxid bei RT und 352 r. S.

Zusammensetzung Mol-% NO_3	Gitterkonstanten Mischkristall	Gitterkonstanten Monohydroxid	Zusammensetzung Mol-% NO_3	Gitterkonstanten Mischkristall	Gitterkonstanten Monohydroxid
1	a = 574 $\pm$ 3 c = 1040 $\pm$ 5		.9	a = 574.3 $\pm$ 2 c = 1039.3 $\pm$ 3	
.8	a = 574.1 $\pm$ 1 c = 1039 $\pm$ 4		.7	a = 574 $\pm$ 1 c = 1040.2 $\pm$ 5	
.55	a = 574.5 $\pm$ 3 c = 1040.5 $\pm$ 5	a = 575.4 $\pm$ 1 c = 6397 $\pm$ 4 c' = 1066.2	.5	a = 574.0 $\pm$ 3 c = 1040.2 $\pm$ 5	a = 575.2 $\pm$ 2 c = 6396.8 $\pm$ 5 c' = 1066.2
.4	a = 574.2 $\pm$ 1 c = 1040 $\pm$ 5	a = 575 $\pm$ 2 c = 6396.6 $\pm$ 4 c' = 1066.1	.3	a = 574.3 $\pm$ 1 c = 1040.1 $\pm$ 5	a = 574.6 $\pm$ 2 c = 6398 $\pm$ 5 c' = 1066.3
.2	a = 574.4 $\pm$ 3 c = 1040.9 $\pm$ 5	a = 575.3 $\pm$ 2 c = 6398.1 $\pm$ 3 c' = 1066.4	.1	a = 574.3 $\pm$ 2 c = 1040.9 $\pm$ 4	a = 575.5 $\pm$ 2 c = 6397 $\pm$ 5 c' = 1066.2
0		a = 574.6 $\pm$ 1 c = 6397.2 $\pm$ 7 c' = 1066.2			

Gitterkonstanten der Phasen in der Mischkristallreihe Mononitrat - Monohydroxid bei 100 % r.F. und Raumtemperatur (Angaben in μ)

Zusammensetzung Mol-% NO_3	Gitterkonstanten Mischkristall	Gitterkonstanten Monohydroxid	Zusammensetzung Mol-% NO_3	Gitterkonstanten Mischkristall	Gitterkonstanten Monohydroxid
1	a = 574.9 $\pm$ 1 c = 867 $\pm$ 4		.9	a = 575 $\pm$ 1 c = 862.1 $\pm$ 2	
.8	a = 575.1 $\pm$ 1 c = 861.5 $\pm$ 2		.7	a = 575 $\pm$ 1 c = 865 $\pm$ 2	
.6	a = 574.9 $\pm$ 1 c = 862.7 $\pm$ 2		.55	a = 574.9 $\pm$ 1 c = 861.1 $\pm$ 3	
.4	a = 575.2 $\pm$ 1 c = 861.9 $\pm$ 2	a = 575.1 $\pm$ 1 c = 9527.6 $\pm$ 5 c' = 794	.3	a = 575 $\pm$ 1 c = 863.8 $\pm$ 3	a = 575 $\pm$ 1 c = 9527 $\pm$ 8 c' = 793.9
.2	a = 575 $\pm$ 1 c = 861.4 $\pm$ 3	a = 575 $\pm$ 1 c = 9527.6 $\pm$ 5 c' = 794	.1	a = 574.9 $\pm$ 2 c = 863 $\pm$ 3	a = 574.9 $\pm$ 1 c = 9527.6 $\pm$ 3 c' = 794
0		a = 574.6 $\pm$ 1 c = 9532.1 $\pm$ 5 c' = 794.3			

Gitterkonstanten der Phasen in der Mischkristallreihe Mononitrat - Monohydroxid bei Raumtemperatur und 35 % r.F. (Angaben in μ)

Zusammensetzung Mol-% SO ₄	Phasen	Bitterkonstanten Monosulfat	Schicht- dicke	Bitterkonstanten Monocarbonat	Schicht- dicke
1		a= 576.1 +- . 2 c= 2678.2 +- . 5	c'= 892.7		
.9		a= 575.9 +- . 2 c= 2678 +- . 8	c'= 892.7	a= 578.9 +- . 2 b= 574 +- . 1 c= 785.3 +- . 1 a= 92.98 +- . 5 B= 101.68 +- . 5 y= 119.95 +- . 5	c'= 769
.8		a= 576.2 +- . 2 c= 2679 +- . 7	c'= 893	a= 579.1 +- . 1 b= 574 +- . 2 c= 785.4 +- . 2 a= 92.98 +- . 5 B= 101.68 +- . 5 y= 120 +- . 5	c'= 769
.7		a= 576.1 +- . 1 c= 2677.6 +- . 5	c'= 892.5	a= 578.7 +- . 2 b= 574.4 +- . 1 c= 785.3 +- . 2 a= 92.7 +- . 4 B= 101.91 +- . 5 y= 120.03 +- . 7	c'= 768
.6		a= 576.1 +- . 1 c= 2676.3 +- . 2	c'= 892.1	a= 578.7 +- . 3 b= 574.3 +- . 1 c= 784.8 +- . 2 a= 92.66 +- . 7 B= 101.92 +- . 6 y= 120.06 +- . 5	c'= 768
.5		a= 575.8 +- . 1 c= 2684.3 +- . 7	c'= 894.8	a= 578.1 +- . 2 b= 572.8 +- . 2 c= 785.8 +- . 1 a= 92.72 +- . 6 B= 101.95 +- . 5 y= 119.94 +- . 7	c'= 769
.4		a= 576.1 +- . 1 c= 2680.9 +- . 2	c'= 893.6	a= 578.5 +- . 1 b= 574.4 +- . 1 c= 785.4 +- . 2 a= 92.64 +- . 5 B= 101.95 +- . 6 y= 120.11 +- . 4	c'= 768.4
.3		a= 576.2 +- . 1 c= 2678 +- . 3	c'= 893	a= 578.5 +- . 1 b= 574.4 +- . 2 c= 785.3 +- . 2 a= 92.36 +- . 4 B= 101.97 +- . 5 y= 120.06 +- . 6	c'= 768.2
.2		a= 576.2 +- . 1 c= 2678.3 +- . 5	c'= 893	a= 578.6 +- . 2 b= 574.3 +- . 2 c= 785.1 +- . 2 a= 92.59 +- . 5 B= 101.96 +- . 5 y= 120.1 +- . 6	c'= 768
	3CaO·Al ₂ O ₃ ·CaSO ₄ ·nH ₂ O				
	3CaO·Al ₂ O ₃ ·1/2CaCO ₃ ·1/2Ca(OH) ₂ ·nH ₂ O				
	3CaO·Al ₂ O ₃ ·CaCO ₃ ·nH ₂ O				

Fortsetzung Tabelle

Zusammensetzung Mol-% SO ₄	Phasen	Gitterkonstanten Monosulfat	Schicht- dicke	Gitterkonstanten Monocarbonat	Schicht- dicke
.1		a = 576.1 ±. 1 c = 2678.2 ±. 3	c' = 893	a = 578.6 ±. 1 b = 573.8 ±. 2 c = 785.2 ±. 2 a = 92.6 ±. 3 b = 102.07 ±. 3 y = 119.98 ±. 3	c' = 767.8
0				a = 578.3 ±. 1 b = 573.9 ±. 1 c = 785.1 ±. 1 a = 92.6 ±. 3 b = 101.95 ±. 4 y = 120 ±. 3	

TABELLE : Gitterkonstanten in der Mischkristallreihe Monosulfat - Monocarbonat (Raumtemp./ 100% r.F.) (Angaben in pm)

Zusammensetzung % 504	Phasen	Bitterkonstanten Monosulfat	Schicht- dicke	Gitterkonstanten Monocarbonat	Schicht- dicke
		a = 576 $\pm$ 2 c = 2678.2 $\pm$ 5	c' = 892.7	a = 578.9 $\pm$ 2 b = 574 $\pm$ 1 c = 785.3 $\pm$ 1 a = 92.98 $\pm$ 5 B = 101.65 $\pm$ 5 y = 119.96 $\pm$ 5	c' = 769
		a = 576.2 $\pm$ 2 c = 2680.5 $\pm$ 8	c' = 893.5	a = 578.8 $\pm$ 1 b = 574.2 $\pm$ 1 c = 785.2 $\pm$ 2 a = 92.95 $\pm$ 3 B = 101.95 $\pm$ 2 y = 120 $\pm$ 5	c' = 769
		a = 576.4 $\pm$ 2 c = 2682.2 $\pm$ 7	c' = 894.1	a = 578.5 $\pm$ 1 b = 574.4 $\pm$ 1 c = 785.2 $\pm$ 1 a = 92.56 $\pm$ 3 B = 101.96 $\pm$ 5 y = 120.04 $\pm$ 5	c' = 768.2
		a = 576.4 $\pm$ 15 c = 2681.7 $\pm$ 7	c' = 893.9	a = 578.6 $\pm$ 1 b = 574.3 $\pm$ 1 c = 785.1 $\pm$ 1 a = 92.59 $\pm$ 3 B = 101.98 $\pm$ 5 y = 120.08 $\pm$ 5	c' = 768
		a = 576 $\pm$ 1 c = 2687 $\pm$ 7	c' = 893.7	a = 578.2 $\pm$ 2 b = 573.9 $\pm$ 2 c = 785.1 $\pm$ 2 a = 92.6 $\pm$ 5 B = 102.05 $\pm$ 5 y = 120 $\pm$ 5	c' = 767.8
		a = 575.8 $\pm$ 2 c = 2680.2 $\pm$ 7	c' = 893.4	a = 578.9 $\pm$ 1 b = 574.1 $\pm$ 1 c = 785.2 $\pm$ 2 a = 92.92 $\pm$ 5 B = 101.68 $\pm$ 4 y = 120.1 $\pm$ 3	c' = 769
		a = 576.4 $\pm$ 1 c = 2684.7 $\pm$ 8	c' = 894.9	a = 578.3 $\pm$ 1 b = 573.9 $\pm$ 1 c = 785.2 $\pm$ 1 a = 92.59 $\pm$ 2 B = 101.95 $\pm$ 3 y = 120 $\pm$ 4	c' = 767.8
		a = 576.4 $\pm$ 4 c = 2682.7 $\pm$ 8	c' = 894.2	a = 578.7 $\pm$ 1 b = 574.3 $\pm$ 1 c = 784.9 $\pm$ 1 a = 92.64 $\pm$ 3 B = 101.92 $\pm$ 5 y = 120.04 $\pm$ 5	c' = 768
		a = 576 $\pm$ 3 c = 2683.9 $\pm$ 1	c' = 894.6		

Fortsetzung TABELLE

Zusammensetzung Mol-% SO ₄	Phasen	Bitterkonstanten Monosulfat	Schicht- dicke	Bitterkonstanten Monocarbonat	Schicht- dicke
.1	 	a = 576.1 ±. 1 c = 2682.6 ±. 5	c' = 894.2	a = 578.6 ±. 1 b = 574.1 ±. 1 c = 785.3 ±. 2 a = 92.6 ±. 2 B = 102.03 ±. 5 y = 119.9 ±. 5	c' = 767.8
0				a = 578.3 ±. 1 b = 573.9 ±. 1 c = 785.1 ±. 1 a = 92.6 ±. 5 B = 101.95 ±. 4 y = 120 ±. 3	c' = 768

TABELLE : Bitterkonstanten in der Mischkristallreihe Monosulfat - Monocarbonat (RT, 35% r.F.) (Angaben in pa)

Zusammensetzung Mol-% CO_2	Bitterkonstanten Mononitrat	Bitterkonstanten Intermediäre Verbindung	Bitterkonstanten Monocarbonat
0	a= 574.8 +- . 1 c= 1040 +- . 2 c'= 1040		
.1	a= 574.8 +- . 1 c= 1040 +- . 3 c'= 1040	a= 1100.2 +- . 2 b= 578.2 +- . 1 c= 1658.7 +- . 5 B= 92.09 +- . 2 c'= 828.8	
.2	a= 574.7 +- . 1 c= 1040.8 +- . 3 c'= 1040.8	a= 1099.7 +- . 2 b= 578.3 +- . 2 c= 1658.9 +- . 5 B= 92.1 +- . 2 c'= 828.9	
.3	a= 574.8 +- . 1 c= 1040.2 +- . 3 c'= 1040.2	a= 1100.2 +- . 2 b= 578.2 +- . 1 c= 1659.1 +- . 4 B= 92.1 +- . 3 c'= 829	
.4	a= 574.7 +- . 1 c= 1040 +- . 4 c'= 1040	a= 1100.5 +- . 3 b= 578.2 +- . 1 c= 1659.3 +- . 4 B= 92.11 +- . 1 c'= 829.1	
.5	a= 574.6 +- . 2 c= 1040.5 +- . 3 c'= 1040.5	a= 1100 +- . 2 b= 578.2 +- . 1 c= 1659.4 +- . 2 B= 92.1 +- . 1 c'= 829.1	
.6	a= 574.7 +- . 1 c= 1040 +- . 3 c'= 1040	a= 1100.1 +- . 2 b= 578.3 +- . 1 c= 1659.2 +- . 2 B= 92.1 +- . 2 c'= 829	
.66		a= 1100.7 +- . 2 b= 578.2 +- . 1 c= 1659.2 +- . 4 B= 92.11 +- . 1 c'= 828.9	
.8		a= 1100.3 +- . 2 b= 578.4 +- . 1 c= 1659.8 +- . 3 B= 92.09 +- . 3 c'= 829.3	a= 578.3 +- . 2 b= 573.9 +- . 2 c= 785 +- . 2 a= 92.39 +- . 5 B= 101.95 +- . 4 y= 120 +- . 5 c'= 767.8

Fortsetzung Tabelle

Zusammensetzung Mol-% CO_3	Gitterkonstanten Mononitrat	Gitterkonstanten Intermediäre Verbindung	Gitterkonstanten Monocarbonat
.9		a = 1099.8 $\pm$. 2	a = 577.7 $\pm$. 1
		b = 378 $\pm$. 1	b = 574.4 $\pm$. 1
		c = 1660 $\pm$. 3	c = 785.2 $\pm$. 1
		B = 92.1 $\pm$. 2	a = 92.57 $\pm$. 4
		c' = 829.4	B = 101.96 $\pm$. 5
1			y = 120.03 $\pm$. 5
			c' = 768
			a = 578.2 $\pm$. 1
			b = 574.4 $\pm$. 2
			c = 785.5 $\pm$. 2
			a = 92.6 $\pm$. 3
			B = 101.97 $\pm$. 4
			y = 120.01 $\pm$. 3
			c' = 768

BELLE: Gitterkonstanten der Phasen in der Mischkristallreihe Mononitrat - Monocarbonat bei 100% r.F und RT

Zusammensetzung Mol-% CO ₃	Bitterkonstanten Nononitrat	Bitterkonstanten Intermediäre Verbindung	Bitterkonstanten Monocarbonat
0	a= 574.9 +- 1 c= 867.8 +- 3 c'= 867.8		
.1	a= 574.8 +- 1 c= 862.3 +- 3 c'= 862.3	a= 1100.3 +- 2 b= 578.2 +- 1 c= 1659.2 +- 4 B= 92.1 +- 2 c'= 829	
.2	a= 574.5 +- 1 c= 864.5 +- 3 c'= 864.5	a= 1100.7 +- 1 b= 578.2 +- 2 c= 1659.4 +- 3 B= 92.12 +- 2 c'= 829.1	
.3	a= 574.5 +- 2 c= 865.3 +- 4 c'= 865.3	a= 1100.3 +- 2 b= 578.2 +- 1 c= 1659.2 +- 5 B= 92.1 +- 2 c'= 829	
.4	a= 574.8 +- 1 c= 867.2 +- 3 c'= 867.2	a= 1100 +- 2 b= 578.1 +- 1 c= 1659.4 +- 4 B= 92.12 +- 2 c'= 829.1	
.5	a= 574.7 +- 1 c= 866.9 +- 4 c'= 866.9	a= 1100.2 +- 2 b= 578.2 +- 1 c= 1659.5 +- 3 B= 92.09 +- 3 c'= 829.2	
.6	a= 574.6 +- 1 c= 867 +- 4 c'= 867	a= 1098.9 +- 3 b= 578.2 +- 1 c= 1656.9 +- 5 B= 92.1 +- 2 c'= 827.9	
.66		a= 1100.7 +- 1 b= 578.2 +- 2 c= 1659.2 +- 4 B= 92.11 +- 1 c'= 829.04	
.8		a= 1099.9 +- 2 b= 578 +- 2 c= 1659.3 +- 5 B= 92.09 +- 3 c'= 829.1	a= 578.5 +- 1 b= 574.4 +- 1 c= 785.3 +- 2 a= 92.62 +- 3 B= 101.9 +- 3 y= 120.11 +- 4 c'= 768.4

Fortsetzung Tabelle

Zusammensetzung Mol-% CO ₃	Gitterkonstanten Mononitrat	Gitterkonstanten Intermediäre Verbindung	Gitterkonstanten Monocarbonat
.9		a = 1100.5 +- . 2	a = 577.7 +- . 1
		b = 578.2 +- . 1	b = 574.4 +- . 1
		c = 1659.7 +- . 5	c = 785.2 +- . 2
		θ = 92.1 +- . 3	α = 92.57 +- . 4
		c' = 829.3	θ = 101.96 +- . 3
1			γ = 120.03 +- . 3
			c' = 768
			a = 578.2 +- . 1
			b = 574.4 +- . 1
			c = 785.3 +- . 2
			α = 92.6 +- . 3
			θ = 101.97 +- . 4
			γ = 120.01 +- . 3
			c' = 768

TABELLE: Gitterkonstanten der Phasen in der Mischkristallreihe Mononitrat - Monocarbonat bei 35 % r.F und RT

Zusammensetzung Mol-% SG4	Phasen	Bitterkonstanten Monosulfat	Schicht- dicke	Bitterkonstanten Halbcarbonat	Schicht- dicke
1		a= 576.1 +- . 1 c= 2694.2 +- . 3	c'= 874.7		
.9		a= 576 +- . 1 c= 2690 +- . 4	c'= 893.3	a= 577 +- . 1 c= 4919.9 +- . 6	c'= 819.7
.8		a= 576.1 +- . 1 c= 2672.7 +- . 4	c'= 890.9	a= 577.1 +- . 1 c= 4920.2 +- . 6	c'= 820
.7		a= 576 +- . 2 c= 2665.6 +- . 5	c'= 888.5	a= 576.8 +- . 2 c= 4919 +- . 4	c'= 819.7
.6		a= 575.8 +- . 1 c= 2660.3 +- . 3	c'= 886.9	a= 576.7 +- . 2 c= 4918.3 +- . 5	c'= 819.8
.5		a= 575.8 +- . 1 c= 2657 +- . 3	c'= 885.7	a= 577.3 +- . 1 c= 4920.3 +- . 3	c'= 820.1
.4		a= 575.7 +- . 1 c= 2646.5 +- . 4	c'= 882.2	a= 576.9 +- . 1 c= 4922.7 +- . 5	c'= 820.5
.3		a= 575.7 +- . 1 c= 2642 +- . 2	c'= 880.7	a= 577.1 +- . 1 c= 4920.3 +- . 5	c'= 820.1
.2		a= 575.7 +- . 1 c= 2635 +- . 3	c'= 878.3	a= 576.8 +- . 1 c= 4921.7 +- . 5	c'= 820.3
.1		a= 575.3 +- . 1 c= 2630 +- . 3	c'= 876.7	a= 576.2 +- . 1 c= 4923.7 +- . 4	c'= 820
.05		a= 575.3 +- . 2 c= 2624.3 +- . 4	c'= 874.9	a= 577 +- . 1 c= 4920 +- . 4	c'= 820
0				a= 577.1 +- . 1 c= 4919.9 +- . 3	c'= 819.9



TABELLE : Bitterkonstanten in der Mischkristallreihe Monosulfat - Halbcarbonat (Raumtemperatur, 33% r.F.) (Angaben in pm)

Zusammensetzung MOL-% SO ₄	Phasen	Bitterkonstanten Halbsulfat	Schicht- dicke	Bitterkonstanten Halbcarbonat	Schicht- dicke
1	$C_4A \cdot 1/2 SO_3 \cdot nH_2O$	a = 575.5 $\pm$ 2 c = 2625 $\pm$ 5	c' = 875		
.9		a = 575.5 $\pm$ 2 c = 2625.3 $\pm$ 3	c' = 875.1	a = 577 $\pm$ 1 c = 4919 $\pm$ 5	c' = 819.8
.8		a = 575.3 $\pm$ 2 c = 2623.7 $\pm$ 5	c' = 874.6	a = 577 $\pm$ 1 c = 4919 $\pm$ 6	c' = 819.8
.7		a = 575.7 $\pm$ 2 c = 2624.8 $\pm$ 4	c' = 874.9	a = 576.9 $\pm$ 2 c = 4919.1 $\pm$ 5	c' = 819.9
.6		a = 575.3 $\pm$ 2 c = 2625.2 $\pm$ 5	c' = 875.1	a = 577 $\pm$ 1 c = 4921.2 $\pm$ 7	c' = 820.2
.5		a = 575.3 $\pm$ 1 c = 2625.8 $\pm$ 4	c' = 875.3	a = 576.8 $\pm$ 1 c = 4920 $\pm$ 6	c' = 820
.4		a = 574.9 $\pm$ 2 c = 2624.8 $\pm$ 5	c' = 874.9	a = 577.1 $\pm$ 1 c = 4918.5 $\pm$ 6	c' = 819.8
.3		a = 575.2 $\pm$ 1 c = 2625.7 $\pm$ 5	c' = 875.2	a = 577.2 $\pm$ 1 c = 4918 $\pm$ 8	c' = 819.7
.2		a = 575.2 $\pm$ 2 c = 2624.8 $\pm$ 5	c' = 874.9	a = 576.9 $\pm$ 1 c = 4921.2 $\pm$ 7	c' = 820.2
.1		a = 574.9 $\pm$ 2 c = 2625.7 $\pm$ 5	c' = 875.2	a = 576.9 $\pm$ 1 c = 4920.7 $\pm$ 6	c' = 820.1
0	$C_4A \cdot 1/2 CO_2 \cdot nH_2O$			a = 577.1 $\pm$ 1 c = 4919.9 $\pm$ 3	c' = 819.9

TABELLE 1: Bitterkonstanten in der Mischkristallreihe Halbsulfat - Halbcarbonat (Raumtemperatur, 35% r.F.) (Angaben in pct)

Zusammensetzung Mol-% SO ₄	Phasen	Gitterkonstanten Halbsulfat	Schicht- dicke	Gitterkonstanten Monocarbonat	Schicht- dicke
1	$C_4A \cdot (1-x)SO_3 \cdot nH_2O$	a = 575.9 ±. 1 c = 2628 ±. 5	c' = 876		
.9		a = 575.5 ±. 2 c = 2626.3 ±. 5	c' = 875.4		
.8		a = 575.8 ±. 2 c = 2633 ±. 7	c' = 877.7		
.7		a = 575.7 ±. 2 c = 2639.8 ±. 4	c' = 879.9		
.6		a = 575.8 ±. 2 c = 2648 ±. 5	c' = 882.7		
.5	$C_4A \cdot 1/2 CO_2 \cdot nH_2O$	a = 575.8 ±. 1 c = 2653 ±. 4	c' = 884.3	a = 578.3 ±. 1 b = 573.3 ±. 1 c = 785 ±. 2 a = 92.55 ±. 3 B = 102.08 ±. 4 y = 120.04 ±. 5	c' = 767.6
.4		a = 575.9 ±. 1 c = 2658.1 ±. 3	c' = 886	a = 578.1 ±. 2 b = 574.1 ±. 1 c = 785.2 ±. 2 a = 92.6 ±. 3 B = 101.99 ±. 4 y = 120.01 ±. 3	c' = 768
.3		a = 576 ±. 2 c = 2665.2 ±. 5	c' = 888.3	a = 578.1 ±. 1 b = 574 ±. 1 c = 785.1 ±. 1 a = 92.58 ±. 4 B = 101.98 ±. 4 y = 120.1 ±. 4	c' = 768.1
.2		a = 576 ±. 2 c = 2669.2 ±. 6	c' = 889.7	a = 578.3 ±. 1 b = 574.2 ±. 2 c = 785.2 ±. 1 a = 92.59 ±. 2 B = 102 ±. 5 y = 120 ±. 5	c' = 767.6
.1		a = 575.7 ±. 2 c = 2680 ±. 5	c' = 893.3	a = 578.7 ±. 1 b = 574.1 ±. 2 c = 785.1 ±. 1 a = 92.63 ±. 2 B = 101.95 ±. 5 y = 120.01 ±. 4	c' = 768.5
0	$C_4A \cdot CO_2 \cdot nH_2O$			a = 578.1 ±. 1 b = 574 ±. 1 c = 785.1 ±. 1 a = 92.6 ±. 2 B = 101.99 ±. 4 y = 120.01 ±. 4	c' = 768

TABELLE 1: Gitterkonstanten in der Mischkristallreihe Monocarbonat - Halbsulfat (Raumtemperatur, 35% r.F.) (Angaben in pm)

Zusammensetzung Mol-% SO_4	Bitterkonstanten	Schichtdicke c'	Zusammensetzung Mol-% SO_4	Bitterkonstanten	Schichtdicke c'
1	$a = 576.1 \pm 1$ $c = 2683.2 \pm 6$	894.4	.9	$a = 575.9 \pm 1$ $c = 2678.1 \pm 6$	892.7
.8	$a = 575.7 \pm 1$ $c = 2669.8 \pm 4$	889.9	.7	$a = 575.5 \pm 2$ $c = 2661.4 \pm 7$	887.1
.6	$a = 575.8 \pm 1$ $c = 2658.1 \pm 4$	886	.5	$a = 575.6 \pm 1$ $c = 2657.4 \pm 5$	885.8
.4	$a = 575.3 \pm 1$ $c = 2655.4 \pm 5$	885.1	.3	$a = 575.2 \pm 2$ $c = 2654.9 \pm 6$	885
.2	$a = 575.3 \pm 2$ $c = 2654.3 \pm 7$	884.8	.1	$a = 575.5 \pm 1$ $c = 2653 \pm 5$	885

TABELLE : Bitterkonstanten der Phasen in der Mischkristallreihe Monosulfat - Monohydroxyd bei 45 C und 100% r.F. (Angaben in ps)

Zusammensetzung Mol-% SO_4	Bitterkonstanten	Schichtdicke c'	Zusammensetzung Mol-% SO_4	Bitterkonstanten	Schichtdicke c'
1	$a = 576.1 \pm 1$ $c = 2683.2 \pm 5$	894.4	.9	$a = 576.1 \pm 1$ $c = 2689 \pm 6$	896.3
.8	$a = 575.6 \pm 1$ $c = 2667.6 \pm 5$	889.2	.7	$a = 575.9 \pm 1$ $c = 2663.2 \pm 5$	887.7
.6	$a = 575.5 \pm 1$ $c = 2658.3 \pm 5$	886.1	.5	$a = 575.6 \pm 1$ $c = 2657.9 \pm 3$	886
.4	$a = 575.7 \pm 1$ $c = 2656.1 \pm 5$	885.4	.3	$a = 575.9 \pm 1$ $c = 2654.9 \pm 4$	885
.2	$a = 575.7 \pm 2$ $c = 2655.3 \pm 8$	885.1	.1	$a = 575.9 \pm 3$ $c = 2654.9 \pm 8$	885

TABELLE : Bitterkonstanten der Phasen in der Mischkristallreihe Monosulfat - Monohydroxyd bei 45 C und 35% r.F. (Angaben in ps)

Zusammensetzung Mol-% SO ₄	Bitterkonstanten	Schichtdicke c'	Zusammensetzung Mol-% SO ₄	Bitterkonstanten	Schichtdicke c'
1	a= 576.2 +- . 1 c= 2683.3 +- . 4	894.4	.9	a= 576.2 +- . 1 c= 2683.2 +- . 5	894.4
.8	a= 576.1 +- . 1 c= 2683.8 +- . 5	894.6	.7	a= 576.1 +- . 1 c= 2681 +- . 5	893.7
.6	a= 575.8 +- . 1 c= 2678.4 +- . 6	892.8	.5	a= 575.9 +- . 2 c= 2674.2 +- . 4	891.4
.4	a= 575.7 +- . 1 c= 2672.1 +- . 5	890.7	.3	a= 575.6 +- . 1 c= 2671.9 +- . 6	890.6
.2	a= 575.7 +- . 2 c= 2669.9 +- . 5	890	.1	a= 576 +- . 1 c= 2670.4 +- . 7	890.1

TABELLE : Bitterkonstanten der Phasen in der Mischkristallreihe Monosulfat - Monohydroxyd bei 60 C und 100% r.F. (Angaben in pa)

Zusammensetzung Mol-% SO ₄	Bitterkonstanten	Schichtdicke c'	Zusammensetzung Mol-% SO ₄	Bitterkonstanten	Schichtdicke c'
1	a= 576.2 +- . 1 c= 2683.3 +- . 4	894.4	.9	a= 576.3 +- . 1 c= 2683.3 +- . 4	894.4
.8	a= 576.1 +- . 2 c= 2683.7 +- . 7	894.6	.7	a= 576.1 +- . 1 c= 2681.1 +- . 6	893.7
.6	a= 575.8 +- . 2 c= 2678.4 +- . 6	892.8	.5	a= 575.9 +- . 1 c= 2673.1 +- . 5	891
.4	a= 575.7 +- . 1 c= 2673.4 +- . 5	891.1	.3	a= 576 +- . 1 c= 2671.9 +- . 6	890.6
.2	a= 575.8 +- . 2 c= 2668.4 +- . 6	889.5	.1	a= 576.4 +- . 1 c= 2671 +- . 4	890.3

TABELLE : Bitterkonstanten der Phasen in der Mischkristallreihe Monosulfat - Monohydroxyd bei 60 C und 35% r.F. (Angaben in pa)

Zusammensetzung Mol-% 504	Phasen	Gitterkonstanten Monosulfat	Schicht- dicke	Gitterkonstanten Monocarbonat	Schicht- dicke
1		a = 375.5 $\pm$ 1 c = 2867 $\pm$ 5	c' = 955.7		
.9		a = 375.4 $\pm$ 1 c = 2867 $\pm$ 5	c' = 955.6	a = 578.6 $\pm$ 1 b = 574 $\pm$ 1 c = 785.2 $\pm$ 2 a = 92.6 $\pm$ 5 B = 102.04 $\pm$ 5 y = 120 $\pm$ 3	c' = 768
.8		a = 375.3 $\pm$ 2 c = 2867.5 $\pm$ 4	c' = 955.7	a = 578.6 $\pm$ 1 b = 574.2 $\pm$ 1 c = 785.3 $\pm$ 2 a = 92.6 $\pm$ 4 B = 102.04 $\pm$ 4 y = 120 $\pm$ 4	c' = 767.8
.7	$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	a = 375.2 $\pm$ 2 c = 2867.7 $\pm$ 8	c' = 955.7	a = 578.6 $\pm$ 1 b = 574.3 $\pm$ 1 c = 785.1 $\pm$ 1 a = 92.59 $\pm$ 5 B = 101.95 $\pm$ 5 y = 120.03 $\pm$ 5	c' = 768
.6	$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	a = 375.6 $\pm$ 1 c = 2867.3 $\pm$ 5	c' = 955.7	a = 578.5 $\pm$ 1 b = 574.4 $\pm$ 1 c = 785.4 $\pm$ 2 a = 92.65 $\pm$ 5 B = 101.97 $\pm$ 4 y = 120.06 $\pm$ 5	c' = 768.4
.5	$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1/2\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	a = 375.3 $\pm$ 15 c = 2867.5 $\pm$ 6	c' = 955.7	a = 578.9 $\pm$ 1 b = 574.1 $\pm$ 1 c = 785.2 $\pm$ 2 a = 92.9 $\pm$ 5 B = 101.68 $\pm$ 4 y = 120 $\pm$ 5	c' = 768.9
.4		a = 375.9 $\pm$ 2 c = 2867.3 $\pm$ 6	c' = 955.6	a = 578.6 $\pm$ 1 b = 574.1 $\pm$ 1 c = 785.2 $\pm$ 2 a = 92.6 $\pm$ 3 B = 102.05 $\pm$ 5 y = 119.99 $\pm$ 3	c' = 767.8
.3		a = 375.9 $\pm$ 1 c = 2872.7 $\pm$ 9	c' = 957.6	a = 578.3 $\pm$ 2 b = 573.3 $\pm$ 1 c = 784.9 $\pm$ 1 a = 92.55 $\pm$ 3 B = 102.03 $\pm$ 4 y = 120.04 $\pm$ 5	c' = 767.7
.2		a = 376 $\pm$ 3 c = 2873.8 $\pm$ 2	c' = 957.9	a = 578.1 $\pm$ 2 b = 574.1 $\pm$ 1 c = 785.2 $\pm$ 2 a = 92.58 $\pm$ 5 B = 101.98 $\pm$ 5 y = 120.11 $\pm$ 4	c' = 768

Fortsetzung TABELLE

Zusammensetzung Mol-% SO ₄	Phasen	Gitterkonstanten Monosulfat	Schicht- dicke	Gitterkonstanten Monocarbonat	Schicht- dicke
.1		a = 575.7 ±. 1 c = 2866.8 ±. 5	c' = 955.5	a = 578.7 ±. 2 b = 574 ±. 1 c = 785.2 ±. 1 a = 92.65 ±. 5 θ = 101.95 ±. 5 γ = 120 ±. 4	c' = 768.5
0				a = 578.3 ±. 1 b = 573.9 ±. 1 c = 785.1 ±. 1 a = 92.6 ±. 5 θ = 101.95 ±. 4 γ = 120 ±. 3	c' = 768

TABELLE 1 Gitterkonstanten in der Mischkristallreihe Monosulfat - Monocarbonat (45 C , 100% r.F.) (Angaben in pm)

Zusammensetzung Mol-% SO ₄	Phasen	Gitterkonstanten Monosulfat	Schicht- dicke	Gitterkonstanten Monocarbonat	Schicht- dicke
1		a = 576.2 +- . 1 c = 2684.2 +- . 3	c' = 894.7	a = 578.3 +- . 1 b = 574.4 +- . 1 c = 785.4 +- . 2 a = 92.64 +- . 5 θ = 101.95 +- . 6 γ = 120.1 +- . 4	
.9		a = 576.4 +- . 1 c = 2684.9 +- . 5	c' = 895	a = 578.9 +- . 1 b = 574.1 +- . 1 c = 785.2 +- . 2 a = 92.96 +- . 4 θ = 101.65 +- . 5 γ = 120 +- . 5	c' = 768.4
.8		a = 576.2 +- . 1 c = 2684 +- . 5	c' = 894.5	a = 578.6 +- . 2 b = 573.8 +- . 1 c = 785.2 +- . 2 a = 92.62 +- . 5 θ = 102.07 +- . 5 γ = 119.99 +- . 4	c' = 768.9
.7		a = 575.6 +- . 1 c = 2684 +- . 4	c' = 894.7	a = 578.8 +- . 2 b = 573.8 +- . 1 c = 785.3 +- . 1 a = 92.81 +- . 5 θ = 101.9 +- . 6 γ = 120.15 +- . 4	c' = 767.0
.6		a = 575.6 +- . 1 c = 2682.8 +- . 4	c' = 894.3	a = 578.4 +- . 1 b = 574.7 +- . 1 c = 784.8 +- . 3 a = 92.6 +- . 5 θ = 101.96 +- . 5 γ = 120.02 +- . 5	c' = 768.4
.5	$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	a = 576.1 +- . 1 c = 2684.1 +- . 5	c' = 894.7	a = 578.6 +- . 1 b = 574.7 +- . 2 c = 785.4 +- . 5 a = 92.65 +- . 2 θ = 101.92 +- . 5 γ = 120.07 +- . 6	c' = 767.8
.4	$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	a = 575.9 +- . 1 c = 2682.5 +- . 4	c' = 894.2	a = 577.6 +- . 1 b = 574.7 +- . 1 c = 784.9 +- . 2 a = 92.63 +- . 4 θ = 101.95 +- . 4 γ = 120.03 +- . 5	c' = 768.5
.3	$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1/20\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	a = 575.2 +- . 1 c = 2677.8 +- . 3	c' = 892.6	a = 578.4 +- . 2 b = 574.3 +- . 2 c = 785.4 +- . 3 a = 92.62 +- . 5 θ = 101.99 +- . 5 γ = 120.1 +- . 1	c' = 767.9
.2		a = 576.1 +- . 1 c = 2681 +- . 8	c' = 893.7		c' = 768.3

Fortsetzung TABELLE

Zusammensetzung Mol-% SO ₄	Phasen	Gitterkonstanten Monosulfat	Schicht- dicke	Gitterkonstanten Monocarbonat	Schicht- dicke
.1		a = 576.1 ±. 1 c = 2680.9 ±. 7	c' = 893.6	a = 578.03 ±. 1 b = 573.6 ±. 1 c = 785.05 ±. 2 a = 92.65 ±. 5 B = 101.95 ±. 7 y = 120.07 ±. 5	c' = 768
0				a = 578.2 ±. 1 b = 574 ±. 1 c = 785.2 ±. 1 a = 92.6 ±. 4 B = 101.95 ±. 5 y = 120 ±. 5	c' = 768

TABELLE : Gitterkonstanten in der Mischkristallreihe Monosulfat - Monocarbonat (45 C, 35% r.F.) (Angaben in pm)

Zusammensetzung
Mol-% 504

Phasen

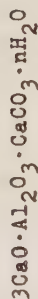
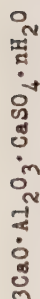
Gitterkonstanten
Monosulfat

Schicht-
dicke

Gitterkonstanten
Monocarbonat

Schicht-
dicke

1		a = 576.2 +- .1 c = 2684.2 +- .3	c' = 894.7		
.9		a = 576.1 +- .1 c = 2685.3 +- .4	c' = 895.1	a = 578.1 +- .1 b = 574.1 +- .1 c = 785.2 +- .2 a = 92.6 +- .5 B = 101.99 +- .5 y = 120.1 +- .5	c' = 768
.8		a = 576.6 +- .1 c = 2684.1 +- .3	c' = 894.7	a = 578.9 +- .1 b = 574.2 +- .1 c = 785.2 +- .2 a = 92.9 +- .5 B = 101.68 +- .4 y = 119.99 +- .5	c' = 769
.7		a = 576.1 +- .1 c = 2686 +- .6	c' = 895.3	a = 577.3 +- .1 b = 572.4 +- .1 c = 785.9 +- .2 a = 92.76 +- .4 B = 101.9 +- .2 y = 120.13 +- .2	c' = 769
.6		a = 575.3 +- .1 c = 2684.4 +- .7	c' = 894.8	a = 578.6 +- .1 b = 574.1 +- .2 c = 785.2 +- .1 a = 92.39 +- .4 B = 102 +- .3 y = 119.95 +- .4	c' = 767
.5		a = 576.3 +- .1 c = 2682.2 +- .5	c' = 894.1	a = 578.6 +- .1 b = 574.3 +- .1 c = 785.1 +- .1 a = 92.6 +- .5 B = 101.96 +- .5 y = 120.03 +- .5	c' = 768
.4		a = 576.4 +- .1 c = 2682 +- .5	c' = 894	a = 578.9 +- .1 b = 574.1 +- .1 c = 785.2 +- .1 a = 92.6 +- .5 B = 101.98 +- .5 y = 120.1 +- .5	c' = 768
.3		a = 575.5 +- .2 c = 2684.7 +- .9	c' = 894.9	a = 578.1 +- .1 b = 574 +- .1 c = 785.2 +- .1 a = 92.58 +- .5 B = 101.98 +- .5 y = 120.11 +- .4	c' = 768.1
.2		a = 575.8 +- .2 c = 2680.2 +- .5	c' = 893.4	a = 578.7 +- .2 b = 574 +- .1 c = 785.2 +- .1 a = 92.65 +- .1 B = 101.95 +- .5 y = 120 +- .4	c' = 768.5

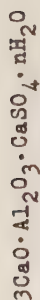


Fortsetzung TABELLE

Zusammensetzung Mol-% SO ₄	Phasen	Gitterkonstanten Monosulfat	Schicht- dicke	Gitterkonstanten Monocarbonat	Schicht- dicke
.1		a = 375.7 ±. 1 c = 2867.4 ±. 5	c' = 955.8	a = 378.4 ±. 1 b = 374.5 ±. 1 c = 785.3 ±. 2 a = 92.55 ±. 3 θ = 101.95 ±. 5 γ = 120 ±. 5	c' = 768
0				a = 378.2 ±. 1 b = 374.1 ±. 2 c = 785.1 ±. 2 a = 92.59 ±. 3 θ = 101.98 ±. 4 γ = 120.01 ±. 3	c' = 768

Gitterkonstanten in der Mischkristallreihe Monosulfat - Monocarbonat (60 C, 100% r:f.) (Angaben in pm)

Zusammensetzung Mol-% 504	Phasen	Gitterkonstanten Monosulfat	Schicht- dicke	Gitterkonstanten Monocarbonat	Schicht- dicke
		a = 575.5 $\pm$.1 c = 2867 $\pm$.5	c' = 955.7		
				a = 578.9 $\pm$.1 b = 574.1 $\pm$.1 c = 785.2 $\pm$.2 a = 92.92 $\pm$.5 B = 101.68 $\pm$.4 y = 120 $\pm$.5	c' = 769
.7		a = 575.2 $\pm$.1 c = 2867.8 $\pm$.6	c' = 955.7		
				a = 578.6 $\pm$.2 b = 574.2 $\pm$.1 c = 785.1 $\pm$.2 a = 92.6 $\pm$.5 B = 101.95 $\pm$.5 y = 120.1 $\pm$.5	c' = 768
.8		a = 575.6 $\pm$.2 c = 2867.3 $\pm$.5	c' = 955.7		
				a = 578.3 $\pm$.1 b = 573.9 $\pm$.1 c = 785 $\pm$.1 a = 92.59 $\pm$.5 B = 101.95 $\pm$.4 y = 120 $\pm$.5	c' = 767.8
.7		a = 575.2 $\pm$.2 c = 2867.7 $\pm$.8	c' = 955.6		
				a = 578.6 $\pm$.1 b = 574 $\pm$.1 c = 785.2 $\pm$.1 a = 92.59 $\pm$.2 B = 102.05 $\pm$.5 y = 119.95 $\pm$.5	c' = 767.8
.6		a = 575.3 $\pm$.2 c = 2866.8 $\pm$.9	c' = 955.5		
				a = 578.9 $\pm$.1 b = 574 $\pm$.1 c = 785.3 $\pm$.1 a = 92.98 $\pm$.5 B = 101.68 $\pm$.5 y = 120 $\pm$.5	c' = 768.9
.5		a = 575.7 $\pm$.2 c = 2872.6 $\pm$.9	c' = 957.6		
				a = 578.5 $\pm$.1 b = 574.4 $\pm$.1 c = 785.4 $\pm$.2 a = 92.62 $\pm$.5 B = 101.9 $\pm$.5 y = 120.11 $\pm$.4	c' = 768.4
.4		a = 575.3 $\pm$.15 c = 2867.4 $\pm$.6	c' = 955.7		
				a = 578.7 $\pm$.3 b = 574.3 $\pm$.1 c = 784.9 $\pm$.2 a = 92.64 $\pm$.5 B = 101.92 $\pm$.4 y = 120.04 $\pm$.5	c' = 768
.3		a = 575.2 $\pm$.1 c = 2867.3 $\pm$.8	c' = 955.7		
				a = 578.6 $\pm$.2 b = 574.3 $\pm$.2 c = 785.1 $\pm$.2 a = 92.59 $\pm$.5 B = 101.95 $\pm$.5 y = 120.07 $\pm$.5	c' = 768
.2		a = 575.3 $\pm$.2 c = 2872.5 $\pm$.9	c' = 957.5		



Fortsetzung TABELLE

Zusammensetzung Mol-% SO ₄	Phasen	Gitterkonstanten Monosulfat	Schicht- dicke	Gitterkonstanten Monocarbonat	Schicht- dicke
.1		a = 576.4 ±. 2 c = 2602.6 ±. 6	c' = 894.2	a = 578.3 ±. 1 b = 573.3 ±. 1 c = 784.9 ±. 1 a = 92.55 ±. 3 B = 102.06 ±. 4 y = 120.04 ±. 5	c' = 767.6
0				a = 578.1 ±. 1 b = 574 ±. 1 c = 785.2 ±. 1 a = 92.6 ±. 3 B = 101.97 ±. 5 y = 120 ±. 5	c' = 768

TABELLE :

Gitterkonstanten in der Mischkristallreihe Monosulfat - Monocarbonat (60 C, 35% r.F.) (Angaben in pm)

Zusammensetzung Mol-% CO ₃	Phasen	GITTERKONSTANTEN MONOCARBONAT	GITTERKONSTANTEN HALBCARBONAT
		a= 578.3 ±. 1 b= 573.9 ±. 2 c= 785.2 ±. 2 α= 92.6 ±. 2 β= 101.95 ±. 4 γ= 120 ±. 2	
		a= 578.7 ±. 1 b= 574 ±. 1 c= 785.1 ±. 2 α= 92.6 ±. 2 β= 101.95 ±. 4 γ= 120 ±. 3	
		a= 578.3 ±. 1 b= 574 ±. 2 c= 785.2 ±. 2 α= 92.45 ±. 4 β= 101.95 ±. 3 γ= 120 ±. 4	
		a= 577.7 ±. 1 b= 574.4 ±. 2 c= 785.2 ±. 1 α= 92.57 ±. 3 β= 101.95 ±. 4 γ= 120.01 ±. 2	a= 577 ±. 1 c= 4917 ±. 5
		a= 578.3 ±. 1 b= 573.9 ±. 2 c= 785 ±. 2 α= 92.57 ±. 4 β= 101.95 ±. 3 γ= 120 ±. 2	a= 577.1 ±. 1 c= 4919 ±. 3
		a= 578.4 ±. 2 b= 574.3 ±. 2 c= 785.4 ±. 2 α= 92.62 ±. 5 β= 102 ±. 4 γ= 120.1 ±. 3	a= 578.9 ±. 1 c= 4911 ±. 5
		a= 578.8 ±. 1 b= 573.8 ±. 2 c= 784.8 ±. 2 α= 92.6 ±. 3 β= 101.96 ±. 4 γ= 120.02 ±. 3	a= 578.8 ±. 1 c= 4912 ±. 6
			a= 577 ±. 1 c= 4911 ±. 7
			a= 577.1 ±. 1 c= 4912 ±. 6
			a= 577.1 ±. 2 c= 4917.2 ±. 8

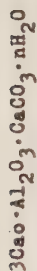


Tabelle 5: Gitterkonstanten in der Mischkristallreihe Monocarbonat - Monohydroxid bei 45 °C

Zusammensetzung Mol-% NO_3	Bitterkonstanten Mischkristall	Zusammensetzung Mol-% NO_3	Bitterkonstanten Mischkristall
1	a= 574 $\pm$. 2 c= 1040 $\pm$. 5	.9	a= 574.3 $\pm$. 2 c= 1041 $\pm$. 5
.8	a= 574.2 $\pm$. 1 c= 1040.9 $\pm$. 3	.7	a= 574.3 $\pm$. 2 c= 1039.8 $\pm$. 6
.6	a= 574.5 $\pm$. 3 c= 1040.1 $\pm$. 4	.5	a= 574.4 $\pm$. 2 c= 1040.2 $\pm$. 5
.4	a= 574.1 $\pm$. 2 c= 1039.9 $\pm$. 6	.3	a= 574.2 $\pm$. 3 c= 1040.3 $\pm$. 5
.2	a= 574.5 $\pm$. 2 c= 1039.4 $\pm$. 7	.1	a= 574.1 $\pm$. 3 c= 1038.2 $\pm$. 6

TABELLE : Bitterkonstanten der Phasen im System Mononitrat - Monohydroxid bei 100 % r.F. , Temperatur 45 C
(Angaben in pm)

Zusammensetzung Mol-% NO_3	Bitterkonstanten Mischkristall	Zusammensetzung Mol-% NO_3	Bitterkonstanten Mischkristall
1	a= 574.9 $\pm$. 1 c= 867 $\pm$. 4	.9	a= 575 $\pm$. 1 c= 861 $\pm$. 2
.8	a= 575.1 $\pm$. 1 c= 862.2 $\pm$. 2	.7	a= 575.1 $\pm$. 1 c= 860.2 $\pm$. 3
.6	a= 574.9 $\pm$. 1 c= 862.1 $\pm$. 1	.5	a= 574.8 $\pm$. 1 c= 861.2 $\pm$. 3
.4	a= 575.2 $\pm$. 1 c= 863.1 $\pm$. 3	.3	a= 575.1 $\pm$. 2 c= 862.4 $\pm$. 2
.2	a= 574.9 $\pm$. 1 c= 861 $\pm$. 3	.1	a= 574.8 $\pm$. 2 c= 862.2 $\pm$. 3

TABELLE : Bitterkonstanten der Phasen in der Mischkristallreihe Mononitrat - Monohydroxid bei 35 % r.F. und 45 C
(Angaben in pm)

Zusammensetzung Mol-% NO_3	Gitterkonstanten Mischkristall	Zusammensetzung Mol-% NO_3	Gitterkonstanten Mischkristall
1	a= 574 $\pm$. 2 c= 1040 $\pm$. 5	.9	a= 574.3 $\pm$. 1 c= 1039 $\pm$. 3
.8	a= 574.4 $\pm$. 2 c= 1039.2 $\pm$. 6	.7	a= 574.3 $\pm$. 3 c= 1038.9 $\pm$. 6
.6	a= 574.4 $\pm$. 1 c= 1039.2 $\pm$. 4	.5	a= 574.1 $\pm$. 2 c= 1040.2 $\pm$. 4
.4	a= 574.2 $\pm$. 2 c= 1040.3 $\pm$. 3	.3	a= 574.3 $\pm$. 1 c= 1039.8 $\pm$. 6
.2	a= 574.2 $\pm$. 3 c= 1039.5 $\pm$. 6	.1	a= 574.4 $\pm$. 3 c= 1040.2 $\pm$. 6

TABELLE : Gitterkonstanten der Phasen im System Mononitrat - Monohydroxid bei 100 % r.F. , Temperatur 60 C
(Angaben in μ)

Zusammensetzung Mol-% NO_3	Gitterkonstanten Mischkristall	Zusammensetzung Mol-% NO_3	Gitterkonstanten Mischkristall
1	a= 574.9 $\pm$. 1 c= 867 $\pm$. 4	.9	a= 575 $\pm$. 1 c= 865.6 $\pm$. 3
.8	a= 575.1 $\pm$. 1 c= 880.1 $\pm$. 2	.7	a= 574.8 $\pm$. 1 c= 868.2 $\pm$. 2
.6	a= 575 $\pm$. 1 c= 866 $\pm$. 2	.5	a= 574.8 $\pm$. 1 c= 865.9 $\pm$. 3
.4	a= 574.9 $\pm$. 1 c= 865.2 $\pm$. 2	.3	a= 575.1 $\pm$. 1 c= 865 $\pm$. 2
.2	a= 574.9 $\pm$. 1 c= 862 $\pm$. 2	.1	a= 575.1 $\pm$. 1 c= 863.8 $\pm$. 3

TABELLE : Gitterkonstanten der Phasen in der Mischkristallreihe Mononitrat - Monohydroxid bei 35 % r.F. , Temperatur 60 C
(Angaben in μ)

Zusammensetzung Mol-% SO ₄	Bitterkonstanten Sulfatettringit	Bitterkonstanten Carbonatettringit	Zusammensetzung Mol-% SO ₄	Bitterkonstanten Sulfatettringit	Bitterkonstanten Carbonatettringit
1	a= 1122 $\pm$. 1 c= 2150.4 $\pm$. 4		.9	a= 1119.6 $\pm$. 2 c= 2138.2 $\pm$. 6	
.8	a= 1119 $\pm$. 2 c= 2141.8 $\pm$. 7		.7	a= 1118.5 $\pm$. 2 c= 2137.3 $\pm$. 9	
.6	a= 1118.2 $\pm$. 3 c= 2140.4 $\pm$. 9		.5	a= 1115.1 $\pm$. 2 c= 2135.1 $\pm$. 9	
.4	a= 1115.7 $\pm$. 2 c= 2132.5 $\pm$. 9		.3	a= 1114.3 $\pm$. 4 c= 2131.2 $\pm$. 9	a= 1086.2 $\pm$. 3 c= 2122.1 $\pm$. 3
.2	a= 1114.7 $\pm$. 3 c= 2130.9 $\pm$. 9	a= 1087.7 $\pm$. 3 c= 2121.9 $\pm$. 4	.1	a= 1113 $\pm$. 5 c= 2131.1 $\pm$. 9	a= 1086 $\pm$. 1 c= 2122.1 $\pm$. 4
0		a= 1085.9 $\pm$. 1 c= 2122.2 $\pm$. 3			

LE : Bitterkonstanten in der Mischkristallreihe Sulfatettringit - Carbonatettringit (Angaben in po)

Zusammensetzung Mol-% SO ₄	Bitterkonstanten Sulfatettringit	Bitterkonstanten Nitratettringit	Zusammensetzung Mol-% SO ₄	Bitterkonstanten Sulfatettringit	Bitterkonstanten Nitratettringit
1	a= 1122 $\pm$. 1 c= 2150.4 $\pm$. 4		.9	a= 1120.3 $\pm$. 2 c= 2145.7 $\pm$. 6	
.8	a= 1120 $\pm$. 3 c= 2143.2 $\pm$. 5		.7	a= 1119.9 $\pm$. 3 c= 2140.5 $\pm$. 4	
.6	a= 1120.2 $\pm$. 15 c= 2135.1 $\pm$. 5		.5	a= 1120.6 $\pm$. 15 c= 2131.6 $\pm$. 6	
.4	a= 1120.3 $\pm$. 2 c= 2130.9 $\pm$. 5		.3	a= 1120.3 $\pm$. 2 c= 2130.5 $\pm$. 6	a= 1089.3 $\pm$. 1 c= 2128.5 $\pm$. 3
.2	a= 1120 $\pm$. 2 c= 2130.6 $\pm$. 5	a= 1089.3 $\pm$. 1 c= 2129 $\pm$. 3	.1	a= 1120.2 $\pm$. 2 c= 2130.7 $\pm$. 5	a= 1089.2 $\pm$. 2 c= 2129 $\pm$. 5
0		a= 2128.6 $\pm$. 5 c= 1089.2 $\pm$. 1			

LE : Bitterkonstanten der Mischkristallreihe Sulfatettringit - Nitratettringit (Angaben in po)

Zusammensetzung Mol-% CO ₃	Bitterkonstanten Ettringit	Zusammensetzung Mol-% CO ₃	Bitterkonstanten Ettringit
.1	a= 1085.5 +/- 1 c= 2122.4 +/- 3	.9	a= 1085.9 +/- 1 c= 2122.9 +/- 4
.8	a= 1085 +/- 2 c= 2123.1 +/- 9	.7	a= 1086.1 +/- 1 c= 2123.2 +/- 2
.6	a= 1086.3 +/- 15 c= 2123.7 +/- 3	.5	a= 1087.1 +/- 25 c= 2124.9 +/- 1
.4	a= 1086.9 +/- 2 c= 2124.7 +/- 4	.3	a= 1087.4 +/- 2 c= 2125.7 +/- 4
.2	a= 1087.7 +/- 2 c= 2125.6 +/- 7	.1	a= 1088.2 +/- 1 c= 2127.2 +/- 2
0	a= 1089.2 +/- 1 c= 2128.6 +/- 5		

TABELLE 1 Bitterkonstanten in der Mischkristallreihe Carbonatettringit-Nitratettringit (Angaben in pa)

Zusammensetzung Mol-% CO ₃	Bitterkonstanten Ettringit	Zusammensetzung Mol-% CO ₃	Bitterkonstanten Ettringit
.1	a= 1085.5 +/- 1 c= 2122.4 +/- 3	.9	a= 1085.9 +/- 2 c= 2122.6 +/- 5
.8	a= 1085.7 +/- 1 c= 2122.8 +/- 6	.7	a= 1086.2 +/- 2 c= 2123.2 +/- 5
.6	a= 1086.3 +/- 2 c= 2123.2 +/- 7	.5	a= 1087 +/- 4 c= 2123.7 +/- 8
.4	a= 1087.5 +/- 5 c= 2124 +/- 6	.3	a= 1088 +/- 4 c= 2124.3 +/- 6
.2	a= 1089 +/- 2 c= 2124.6 +/- 5	.1	a= 1090.2 +/- 2 c= 2124.8 +/- 7
0	a= 1090.8 +/- 1 c= 2127.4 +/- 4		

TABELLE 1 Bitterkonstanten in der Mischkristallreihe Carbonatettringit - Hydroxidtettringit (Angaben in pa)

Zusammensetzung Mol-% CO_3	Gitterkonstanten Ettringit	Zusammensetzung Mol-% CO_3	Gitterkonstanten Ettringit
1	a = 1085.9 $\pm$ 1 c = 2122.2 $\pm$ 3	.9	a = 1089.2 $\pm$ 3 c = 2122.3 $\pm$ 6
.8	a = 1090.3 $\pm$ 2 c = 2123 $\pm$ 4	.7	a = 1090.1 $\pm$ 3 c = 2123.4 $\pm$ 7
.6	a = 1091.2 $\pm$ 2 c = 2123.9 $\pm$ 7	.5	a = 1094.6 $\pm$ 6 c = 2124.8 $\pm$ 9
.4	a = 1096.2 $\pm$ 3 c = 2125.9 $\pm$ 9	.3	a = 1098.3 $\pm$ 2 c = 2127.8 $\pm$ 8
.2	a = 1099.2 $\pm$ 4 c = 2128.3 $\pm$ 9	.1	a = 1103.4 $\pm$ 3 c = 2128.6 $\pm$ 9
0	a = 1107.3 $\pm$ 2 c = 2130.1 $\pm$ 6		

TABELLE 1: Gitterkonstanten in der Mischkristallreihe Carbonatettringit - Sulfitettringit (Angaben in pm)

F. Literaturverzeichnis

Adler, H.H. und Kerr, P.F.

Variations in infrared spectra molecular symmetry and site symmetry of sulfate minerals

Am. Min. 50, 132-147, (1965)

Adler, H.H. und Kerr, P.F.

Infrared study of Aragonite and Calcite

Am. Min. 47, 700-717, (1962)

Ahmed, S.J. und Taylor, H.F.W.

Crystal structures of the lamellar Calcium Aluminate Hydrates
Nat. 215, 622-623, (1967)

Ahmed, S.J., Dent Glasser, L.S. und Taylor H.F.W.

Crystal structure and reactions of C_4AH_{12} and derived basic salts

Proc. V. Int. Symp. Chem. Cem., Tokio 1968, 118-127

Albeck, J.

Die Bindung von Calciumchlorid und Calciumsulfat bei der Hydratation der aluminatisch-ferritischen Klinkermineralien sowie verschiedener Klinker und von Hüttensand in Gegenwart von Calciumchlorid

Diss. Aachen (1970)

Allmann, R.

The crystal structure of Pyroaurite

Acta Cryst. 24, (1968), 972-977

Allmann, R.

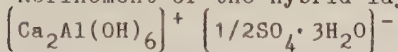
Priv. Mitteilung, (1983)

Allmann, R.

Die Doppelschichtstruktur der plättchenförmigen Calcium-Aluminium-Hydroxisalze am Beispiel des $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaSO_4 \cdot 12H_2O$
N.Jb.Min. Mh. (1968), 140-144

Allmann, R.

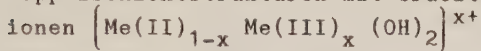
Refinement of the hybrid layer structure



N. Jb. Min. Mh. 7, (1977), 136-144

Allmann, R.

Doppelschichtstrukturen mit brucitähnlichen Schicht-



Chimia 24, (1970), 99-108

Arnold, A.

Salzmineralien in Mauerwerken

Schweiz. Min. Petr. Mitt. 61, (1981), 147-166

Aruja, E.

The unit cell and space group of C_4AH_{19} -polymorphs

Acta Cryst. 14, (1961), 1213-1216

Aruja, E.

A humidity and temperature controlled specimen holder for
a focusing X-Ray diffraction camera

J. Sci. Instr. 39, (1962), 393

Assarson, G.

Die Kristallisation der Calciumaluminatlösungen bei 20°C

Z. anorg. Allg. Ch. 200, (1931), 385-408

Assarson, G.

Die Kristallisation der Calciumaluminatlösungen bei 40°C

Z. anorg. allg. Ch. 205, (1932), 335-360

Assarson, G.

Die Kristallisation der Calciumaluminatlösungen bei 90°C

Z. anorg. allg. Ch. 214, (1933), 158-166

Bannister, F.A.

Ettringite from Scawt Hill

Min. Mag. 24, 324 - 328, (1936)

Becher, H.J.

Schwingungsspektroskopische Untersuchungen an Festkörper-
verbindungen

Z. angew. Ch. 84, (1972), 8-16

Bensted, J. und Prakash Varma, S.
Studies of Thaumasite, Part I
Silicates Ind. 38, (1973), 29-32

Bensted, J. und Prakash Varma, S.
Studies of Thaumasite, Part II
Silicates Ind. 39, (1974), 11-19

Bensted J.
Studies of Ettringite and its derivatives, Part I
Cem. Tech. 2, (1971), 73-76

Bensted, J. und Prakash Varma, S.
Studies of Ettringite and its derivatives , Part II-
Chromate Substitution
Silicates Ind. 31, (1972), 315-318

Bensted, J. und Prakash Varma, S.
Infrared and Raman spectroscopy in cement chemistry-
miscellaneous applications
Cem. Tech. 8,(1977)

Bensted, J.
An investigation of Calcium nitroaluminate hydrate and
its derivatives
Cem. Tech. 7, (1976), 3-6

Bensted, J.
Raman spectral studies of carbonation phenomena
Cem. Concr. Res. 7, (1977), 161-164

Bensted, J.
Uses of Raman spectroscopy in Cement chemistry
J. Am. Ceram. Soc. 59, (1976), 140-143

Bensted, J. und Prakash Varma, S.
A discussion of the paper "thaumasite formation : A cause
of deterioration of Portland Cement and related substances
in the presence of sulphates" By J.H.P Van Aardt and S. Visser
Cem. Concr. Res. 6, (1976), 321-322

Ben-Yair, M.

Studies on the stability of Calcium-Chloraluminat
Is. J. Ch. 9, (1971), 529-536

Ben-Yair, M.

Studies on the stability of Calcium Sulphoaluminate
Is. J. Ch. 7, (1969), 659-665

Berman, H.A.

Heat of formation of Calcium Aluminate Tricarbonate
at 25°C

JNBS, A 69, (1965), 407-416

Berman, H.A. und Newman E.S.

Heat of formation of Calcium Aluminate Monosulfate
at 25°C

JNBS, A 67, (1963), 1-13

Berman, H.A. und Newman, E.S.

Heat of formation of Calcium Aluminate Monocarbonate
at 25°C

JNBS, A 65, (1961), 197-207

Berntsson, L. und Chandra, S.

Damage of Concrete sleepers by calcium chloride
Cem. Concr. Res. 12, (1982), 87-92

Berry, G.

The unit cell of Ettringite

Am. Min. 48, 939-940, (1963)

Bessey, G.E.

The calcium aluminate and silicate hydrates

Proc. Symp. Chem. Cem., Stockholm, (1939), 179-230

Bezjak, A. und Jelenić, J.

Crystal Structure Investigation of Calcium Aluminium
Sulphate Hydrate-Ettringite

Croat. Chem. Act. 38, (1966), 239-242

Blenkinsop, J.C.

The effect on normal 3/8 reinforcement of adding calcium chloride to dense and porous concrete
Mag. Concr. Res. 15, (1963), 33-38

Bonzel, J.

Beton mit hohem Frost und Tausalz widerstand
Betontechn. Berichte, (1965), 509-515

Boros, M und Balazs, G.

Verfestigung von $C_3A-CaSO_4-H_2O$ -Systemen bei der Dampf-
behandlung
ZKG, 10, (1971), 473-476

Brandenberger, E.

Kristallstrukturelle Untersuchungen an Ca-Aluminathydraten
Schw. Min. Petr. Mitt. 13, (1933), 569-570

Braniski, A.

Grundlegende Unterschiede zwischen Calcium-, Strontium-
und Bariumzementen
ZKG, 11, (1969), 513-516

Breval, E.

The effects of prehydration on the liquid hydration of
 $3CaO \cdot Al_2O_3$ with $CaSO_4 \cdot 2H_2O$
J. Am. Ceram. Soc. 62, (1978), 395-398

Buhlert, R. und Kuzel, H-J.

Über den Einbau von Cr^{3+} und Fe^{3+} in Ettringit
ZKG, 2, (1971), 83-85

Butt, M.Y. , Kolbasov, V.M. und Topilskii, G.V.

The formation and properties of calcium hydroaluminate
Inorg. mat. 4, (1968), 489-493

Buttler, F.G.

Studies on hydrated calcium aluminates
Dissertation, Aberdeen 1968

Buttler, F.G., Dent Glasser, L.S. und Taylor, H.F.W.
Studies on $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ and the related natural
mineral, Hydrocalumite
J.Am.Ceram. Soc. 42, 121-126

Candlot, F.

Properties of cement and hydraulic binders
Bull. Soc. d'encour. ind. nat. 89, (1890), 682-685

Carlson, E.T. und Berman H.A.

Some Observations on the Calcium aluminate carbonate
hydrates
JNBS, 64 A, (1960), 333-341

Chatterji, S.

Mechanism of the CaCl_2 -attack on Portland Cement Concrete
Cem. Concr. Res. 8, (1978), 461-468

Chatterji, S. und Damgaard, A.

Studies of the mechanism of calcium chloride attack on
Portland Cement
Nordisk Betong, Stockholm (1975), 5-6

Clemmer, H.F. und Burggraf, F.

An investigation in the use of calcium chloride as a
curing agent and accelerator of concrete
Proc. Am. Soc. for Test. Mat. 23, (1923), Part II

Colleparidi, M., Marcialis, A. und Turriziani, R.

Penetration of Chloride Ions into cement pastes and concrete
J.Am. Ceram. Soc. 55, (1972), 534-535

Colleparidi, M., Baldini, G., Pauri, M. und Corradi, M.

Retardation of Tricalcium Aluminate Hydration by Calcium
Sulfate
J. Am. Ceram. Soc. 62, (1978), 33-35

Cottinger, P. und Kendall, H.-G.

The use of calcium chloride as protection against
freezing of concrete
Concrete 22, (1923) 150-155

Crowley, M.S.

Effect of starting materials on phase relations in the
system $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$

J. Am. Ceram. Soc. 47, (1964), 144-148

Danowski, W.

Untersuchungen der Infrarot-Absorption und der Leitfähigkeit
bei der Bildung der Calciumaluminat-Doppelsalze
Dissertation, Weimar (1967)

D'Ans, J. und Eick, H.

Das System $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaSO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ bei 20°C
ZKG, 6, (1953), 302-311

D'Ans, J. und Eick, H.

Das System $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$ bei 20°C und das Erhärten
der Tonerdezemente
ZKG, 6, (1953), 197 - 210

Darr, G.M. und Ludwig, U.

The incorporation of chloride in calcium aluminate
hydrates
Ind. Chim. Belg. 39, (1974), 687-692

Dent Glasser, L.S.

Refractive Index, Density and the Coordination number
of Aluminum
Cem. Concr. Res. 7, (1977), 395-398

DIN-Norm 4030

Beurteilung betonangreifender Wässer, Böden und Gase

Donnay, G. und Allmann, R.

How to recognize O^{2-} , OH^- and H_2O in crystal structures
determined by X-Rays
Am. Min. 55, (1970), 1003-1015

Dosch, W.

Untersuchungen in den Alkali enthaltenden Systemen,
gebildet aus den Komponenten CaO , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , SiO_2 ,
 SO_3 , Na_2O , K_2O , H_2O
Dissertation, Mainz (1962)

Dosch, W. und Zur Strassen, H.

Ein alkalihaltiges Calciumaluminatsulfathydrat
ZKG 22; (1967), 392-401

Dosch, W.

Mineralogische Adsorber für Ultragifte
Fortschr. Min. 56, (1978), 15-16

Dosch, W.

Die innerkristalline Sorption von Wasser und org.
Substanzen an Tetracalciumaluminathydrat
N. Jb. Min. Abh. (1967), 200-239

Dosch, W. und Koestel H-Cl.

Stabilisierte Dicalciumaluminathydrate
Beschr. zum Patentgesuch 2433363

Dunn, P.J. , Peacor, D. R., Leavens P.B. und Baum, J.L.
Charlesite, a new mineral of the ettringite group, from
Franklin, New Jersey
Am.Min. 68, (1983), 1033 - 1037

Duriez, M.

Die Betonzusatzmittel
Betonsteintzg. 3, (1958), 122-135

Ebert, H.

Dampfdrucke einiger wäßriger Lösungen und ihre Verwen-
dung zur Herstellung bestimmter relativer Feuchtigkeiten
Z. f. Instrumentenkunde 50, (1930), 43-57

Edge, R.A. und Taylor, H.F.W.

Crystal structure of thaumasite
Acta Cryst. B 27, (1971), 594-601

Eick, H.

Über die Calciumaluminatsulfathydrate

ZKG 17, (1964), 169 - 171

Emschwiller, G., Henry, L. , Rabot, R. und Mounier, M-T.

Sur les spectres infrarouge d'aluminates de calcium
hydratés

(1962), 419-421

Erlin, B. und Stark, D.C.

Identification and occurrence of thaumasite in concrete

Highway research Record 113, (1965), 108-113

Farmer, W.C.

The infrared spectra of minerals

London 1974

Farzaneh, A. und Troll, G.

Quantitative Hydroxyl- und H_2O -Bestimmungsmethode
für Minerale, Gesteine und andere Festkörper

Z. anal. Ch. 287, (1977), 43-45

Feitknecht, W.

Zur Kenntnis der Doppelhydroxyde und bas. Doppelsalze

Helv. Chim. Act. 25, (1942), 106-137

Feitknecht, W. und Buser, H.W.

Über den Bau der plättchenförmigen Calcium-Aluminium-
hydroxisalze

Helv. Chim. Acta 34, (1951), 128-142

Feitknecht, W. und Buser, H.

Zur Kenntnis der nadeligen Calcium-Aluminiumhydroxi-
salze

Helv. Chim. Acta 22, (1939), 2298-2305

Feldman, R.F., Ramachandran, V.S. und Sereda, P.J.

Influence of $CaCO_3$ on the hydration of C_3A

J.Am.Ceram. Soc. 48, (1965), 25-30

Feldman, R.F. und Ramachandran, V.S.

Charakter of hydration of $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$

J.Am.Ceram.Soc. 49, (1966), 268-273

Finley, H.F.

Corrosion of reinforcing steel in concrete in marine atmospheres

Nat. Ass. Corr. Eng. 17, 76-80

Fischer, R.

Mischkristallbildung in den Systemen $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O}$ und $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} -$

$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O}$

Dipl.Arb. Frankfurt a.M. 1972

Fischer, R.

Über den Einbau von CO_3^{2-} in laminare Erdalkalialuminat-hydrate

Dissertation, Erlangen (1977)

Fischer, R., Kuzel, H-J. und Schellhorn, H.

Hydrocalumit : Mischkristalle von Friedel'schem Salz

" $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ " und Tetracalciumaluminathydrat?

N.Jb. Min. Mh. (1980), 322-334

Fischer, R. und Kuzel, H-J.

Reinvestigation of the system $\text{C}_4\text{A} \cdot n\text{H}_2\text{O} - \text{C}_4\text{A} \cdot \text{CO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

Cem. Concr. Res. 12, (1982), 517-526

Flint, E.P. und Wells, L.S.

Analogy of hydrated calcium silicoaluminates and hexa-calcium aluminate to hydrated calciumsulfoaluminates

J.Res. NBS. 33, (1944), 471-478

Frank, W.H.

Verwitterungserscheinungen an Bauwerken aus Naturstein
Möglichkeiten der Restaurierung und Konservierung

Z. dt. geol. Ges. 134, (1983), 317-343

Fricke, R. und Schmäh, H.

Einfache Darstellung von gut durchgebildetem Bayerit
Z. Naturforschung 1, (1946), 323

Fron del, C.

Constitution and polymorphism of the pyroaurite and
sjögrenite group

Am.Min. 26, (1941), 295-315

Fuji, K., Kondo, W. und Watanabe, T.

Über die Hydratation von Portlandzement sofort nach dem
Anmachen

ZKG, (1970), 72-79

Gaudefroy, C. , Granger, M.M., Permingeat, F. und Protas, J.

La despujolsite, une nouvelle espèce minérale

Bull. Soc. fr. Mineral. Cristall. 91, (1968), 43-50

Gjorv, O.E. und Vennesland, Ø.

Diffusion of Chloride Ions from Seawater into Concrete

Cem. Concr. Res. 9, (1979), 229-238

Gouda, G.R. , Roy, D.M. und Sarkar, A.

Thaumasite in deteriorated soil-cements

Cem.Concr.Res. 5, (1975), 519-522

Granger, M.M. und Protas, J.

Détermination et Etude de la structure de la Jouravskite

$\text{Ca}_3\text{Mn}^{\text{IV}}(\text{SO}_4)(\text{CO}_3)(\text{OH})_6 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$

Acta Cryst. B 25, (1965), 1943-1951

Grünhagen, H.

Decouverte d'hydrocalumite et afwillite associées à
l'ettringite dans les porcelanites de Boissejour près
Ceyrat(Puy de Dome)

Bull.Soc.franc.Miner.Crist. , (1963), 149-157

Grunau, E.

Lebenserwartung von Baustoffen

Braunschweig, (1983)

Günzler, H. und Böck, H.
Infrarotspektroskopie
Weinheim, (1975)

Gupta, P. , Chatterji, S. und Jeffery, J.W.
Studies of the effects of various additives on the hydration
reaction of tricalcium aluminate
Cem. Tech. (1970), 59-66
Cem. Tech. (1972), 19-27
Cem. Tech. (1972), 146-153
Cem. Tech. (1973), 63-69

Gutt, W. und Nurse, R.W.
The phase composition of Portland Cement Clinker
The VI International congress on the chemistry of cement,
Moscow, (1974)

Hansen, W.C.
A discussion of the paper, scanning electron micrograph
studies of ettringite formation.
Cem. Concr. Res. 6, (1982), 595-596

Hartert, E. und Glemser, O.
Ultrarotspektroskopische Bestimmung der Metall-Sauer-
stoff-Abstände in Hydroxyden, basischen Salzen und
Salzhydraten
Z. Elektrochem., (1956), 746-751

Henning, O.
Bildung, Struktur und Hydratation der Erdalkalialuminate
und Tonerdezemente
Habilitationsschrift, Weimar, (1966)

Henning, O.
Über die Infrarotabsorption von Wassermolekülen und
OH-Gruppen in anorganischen Verbindungen
Wiss. Zeitschr. der Hochschule für Architektur und Bau-
wesen, Weimar, 15, (1968), 53-61

Henning, O. und Wagner, H.

Infrarotuntersuchungen von Calciumaluminatphosphathydraten
Wiss. Zeitschrift für Architektur und Bauwesen, Weimar
15, (1968), 179-184

Hodawand-Khani, M. und Dosch, W.

Strontiumaluminatsulfate
Fortschr. Min. 53, (1976), 30

Houtepen, C.J.M. und Stein, H.N.

An i.r. investigation on some calcium aluminate hydrates
Spectr. Act. 32, (1976), 1409-1414

Hunt, Ch.M. und Tones, L.A.

Reaction of hardened Portland Cement Paste with Carbon
dioxide
J. Res. NBS 66, (1962), 473-481

Hurlbut, C.S. und Baum, J.L.

Ettringite from Franklin, New Jersey
Am. Min. 45, 1137-1143

Jasmund, K. und Hentschel, G.

Seltene Mineralparagenesen in den Kalksteineinschlüssen
der Lava des Ettringer Bellerberges bei Mayen(Eifel)
Beitr. Min. Petr. 10, (1964), 296-314

Jeevaratnam, J. Dent Glasser, L.S. und Glasser, F.P.

Structure of calcium aluminate
Nature, 194, (1962), 764-765

Jones, F.E.

The calcium aluminate complex salts
Proc. Symp. Chem. Cem. Stockholm (1939), 231-245

Jones, F.E.

The quaternary system $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaSO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ at 25°C
J. Phys. Chem. 48, (1944), 311-350

Jong, J.G.M., Stein, H.N. und Stevels, J.M.

Influence of Aluminium Hydroxyde and Lime on the Hydration of Tricalciumsilicate

J. appl. Chem. 18, (1968), 9-17

Keller, H.

Anorganische Austauschreaktionen an $\left[\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6 \right]^+ \left[(\text{OH}) \cdot \text{aq} \right]^-$ und davon abgeleitete Mischkristalle

Dissertation, Mainz 1971

Knöfel, D.

Baustoff-Korrosion

Bauverlag-GmbH, (1982)

Kollmann, H., Strübel, G. und Trost, F.

Experimentelle Untersuchungen über Treibkernbildungen

Giessener geol. Schriften 9, (1976)

Kollmann, H. , Strübel, G. und Trost, F.

Reaktionsmechanismen zur Bildung von Treibkernen in

Kalk-Gips-Putzen durch Ettringit und Thaumazit

ZKG, 5, (1977), 224-228

Krenkler,

Chemie des Bauwesens, Bd. 1: Anorganische Chemie

Berlin, (1980)

Krohmer, P. und Kemmer, G.

Methoden und Nachweisgrenzen bei der IR-spektroskopischen

Untersuchung von Mikromengen

Z. Anal. Ch. 243, 80-91

Kühl, H.

Zementchemie, Bd. III

VEB-Verlag Technik, Berlin (1961)

Kuzel, H.-J.

Beitrag zur Kristallchemie der Calciumaluminathydrate
Habilitationsschrift, Frankfurt a.M. (1969)

Kuzel, H.-J.

Über die Diadochie von Al^{3+} , Cr^{3+} und Fe^{3+} in
 $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6H_2O$ oberhalb $50^\circ C$
N.Jb.Min. Mh., (1967), 87-96

Kuzel, H.-J.

Über die orientierte Entwässerung von Tricalciumaluminat-
hexahydrat
N.Jb.Min. Mh.9,(1969),397-404

Kuzel, H.-J.

Calcium Aluminate Hydrates and related Compounds
Proc. V. Intern. Symposium on the chemistry of Cements
Tokio (1968), 92-97

Kuzel, H.-J.

Über die Hydratsstufen der Hydroxisalze $3CaO \cdot Me_2O_3 \cdot CaCl_2 \cdot nH_2O$
und $3CaO \cdot Me_2O_3 \cdot Ca(NO_3)_2 \cdot nH_2O$
N.Jb. Min. Mh. (1970), 363-374

Kuzel, H.-J.

Ersatz von Al^{3+} durch Cr^{3+} und Fe^{3+} in $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaCl_2 \cdot nH_2O$
und $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaSO_4 \cdot nH_2O$
ZKG, 21, (1968), 493-499

Kuzel, H.-J.

Synthese und Röntgenuntersuchung des $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaSO_4 \cdot 12H_2O$
N. Jb. Min. Mh. 7, (1965), 193-197

Kuzel, H.-J.

Zur Frage der Mischkristallbildung von Calciumaluminium-
hydroxisalzen
N. Jb. Min. Mh, (1971), 477-491

Kuzel, H.-J. und Kiehne, H.

Ein einfacher Heizaufsatz für Pulverdiffraktometer
bis 800°C

N.Jb.Min.Mh, 5, (1969), 235-239

Lea, F.M.

The chemistry of cement and concrete

London, 1970

Le Bel, F. und Grasland, G.

Crystal structure of calcium aluminate monobromide hydrate
Proc. V. intern. Symposium on the chemistry of Cements

Tokio, (1968), 79-83

Levin, Mc Murdie und Robbins,

Phase Diagrams for Ceramists

The Am. Ceram. Soc. (1964)

Lehmann, J.

Über den Ettringit, ein neues Mineral in Kalkeinschlüssen
der Lava von Ettringen

N.Jb.Min., (1874), 273-275

Leifeld, G., Mückberg, W. und Stegmaier, W.

Ettringit und Thaumasit als Treibursache in Kalk-Gips-
Putzen

ZKG, (1970), 174-177

Lewis, D.A. und Copenhagen, W.J.

Corrosion of reinforcing steel in concrete in marine
atmospheres

Corrosion 15, 60-66

Lieber, W.

Wirkung anorganischer Zusätze auf das Erstarren und
Erhärten von Portlandzement

ZKG, (1973), 75-79

Lieber, W. und Richartz, W.

Einfluß von Triäthanolamin, Zucker und Borsäure auf das
Erstarren von Zementen

ZKG 25, (1972), 403-409

Lieber, W. und Bleher, K.
Ist Calciumchlorid stahlaggressiv?
Beton 9, (1959), 207-209

Locher, F. und Richartz, W.
Study of the hydration mechanism of cement
VI. Inter. Congress on the chemistry of Cement,
Moscow, (1974)

Locher, F.W.
Erstarren und Anfangsfestigkeit von Zement
ZKG, (1973), 53-62

Locher, F.W., Richartz, W. und Sprung, S.
Erstarren von Zement
ZKG 10, (1976), 435-442

Locher, F.W.
Die chemischen Reaktionen der Zementerhärtung
ZKG 5, (1964), 179

Ludwig, U.
Investigations on the hydration mechanism of clinker
minerals
VI. Intern. congress on the chemistry of cement,
Moscow (1974)

Lukas, W.
Die Ettringitphase in Zementhydratprodukten
Fortschr. Min. 57, (1979), 89-91

Lukas, W.
Betonzerstörung durch SO_3 -Angriff unter Bildung von
Thaumasit und Woodfordit
Cem.Concr.Res. 5, (1975), 503-518

Lukas, W.
Substitution of Si in the lattice of Ettringite
Cem.Concr.Res. 6, (1976), 225-234

Majumdar, A.J. und Roy, R.

The system $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$

J.Am.Geram.Soc. 39, (1956), 434-442

Mather, B.

Guide for Use of admixtures in Concrete

ACI Journal, (1971), 646-676

Mc Connel, D. und Murdoch, J.

Crystal chemistry of Ettringite

Min. Mag. 33, (1962), 59-64

Mehta, P.K.

Stability of Ettringite on heating

J.Am.Geram. Soc. 55, (1972), 55-56

Mehta, P.K. und Polivka, M.

Expansive Cements

VI. International congress on the chemistry of cement
Moscow (1974)

Mehta, P.K. und Lesnikoff, G.

Conversion of $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ to $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

J.Am.Geram.Soc. 54, (1971), 210-212

Mehta, P.K.

Scanning electron micrographic studies of Ettringite
formation

Cem.Concr. Res. 6, (1976), 169-182

Mehta, P.K.

A reply to W.C. Hansens discussion of the paper,

Scanning electron micrographic studies of ettringite
formation

Cem.Concr.Res. 6, (1976), 597-598

Meyer, A.H. und Ledbetter, W.B.

Sulfuric acid attack on concrete sewer pipe

Journal of the sanitary engineering Division 96, (SAS),
(1970), 1167-1182

Michaelis, W.

Der Zementbazillus - Tonindustrietzg. 16, (1892), 105

Midgley, H.D.

A compilation of x-ray powder diffraction data of
cement minerals

Magazine of Concrete Res. 9, (1957), 17-24

Midgley, H.C.

Quantitative determination of phases in high alumina
cement clinkers by x-ray diffraction

Cem. Concr. Res. 6, (1976), 217-224

Midgley, H.G. und Ryder, J.F.

The relationship between mineral composition and strength
development of high alumina cement

Cem.Concr.Res. 7, (1977), 669-672

Moore, A.E. und Taylor, H.F.W.

Crystal structure of Ettringite

Acta Cryst., B 26, (1970), 386-393

Mtschedlov-Petrosjan und Tschernawski, W.L.

Über die Beständigkeit von Zementsteinmineralien in sulfat-
und carbonathaltigen Wasserlösungen

Baustoffind. 19, 3A, (1976), 24-25

Mtschedlov-Petrosjan, und Pitterski A.M.

Einfluß chemischer Zusätze auf spontane Deformation des
erhärtenden Betons

Baustoffind. 16, 6B, (1973), 15-18

Murdoch, J. und Chalmers, R.A.

Ettringite("Woodfordite") from Crestmore, California

Am.Min. 45, (1960), 1275-1279

Mylius, C.R.W.

Über Calciumaluminathydrate und deren Doppelsalze

Acta Ac. Aboensis VII, (1932)

Nacken, R. und Mosebach, R.

Untersuchungen an den Vierstoffsystemen $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 -$

$\text{CaCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$ und $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{CaCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$

Nagai, S.

Hydrothermale Synthesen von Calciumsilikaten

Z. anorg. allg. Ch. 206, (1932), 177-195

Nagai, S.

Untersuchungen über die Hydrothermalsynthese von Calciumhydroaluminaten

Z. anorg. allg. Ch. 207, (1932), 313-318

Nazirizadeh, M.

Untersuchungen im Fünfstoffsystem $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SO}_3 - \text{H}_2\text{O} - \text{Alkali}$

Dissertation, Frankfurt a.M. (1970)

Negro, A. und Stafferl, L.

Über die Hydratation der Calciumferrite und Calciumaluminatferrite

ZKG, 2, (1979), 83-88

Newman, A.J.

Effects of the addition of calciumchloride to the Portland Cement Concrete

Concrete and Constructional Engineering 38, (1943), 159-167

Niesel, K.

Zur Verwitterung von Baustoffen in schwefeloxydhaltiger Atmosphäre - Literaturdiskussion

Fortschr. Min. 57, (1979), 68 - 124

Nurse, R.W.

The effect of phosphate on the constitution and hardening of Portland Cement

J. appl. Chem. 2, (1952), 708 - 716

O'Daniel, H. und Kuzel, H-J.

Neuere Ergebnisse der Strukturuntersuchungen von Zementmineralien

Fortschr. Min. 41, (1963), 122-136

Offenlegungsschrift 2600769

Dyckerhoff-Zementwerke AG

Verfahren zum Stabilisieren von Zementstein aus aluminatreichen Bindemitteln

Offenlegungsschrift 2433363

Dosch, W. und Koestel, H.C.

Stabilisierte Dicalciumaluminathydrate

Offenlegungsschrift 2114081

W.R. Grace und Co. Cambridge Mass.

Verfahren zur Beschleunigung des Abbindens von PZ sowie hierfür geeignete Mischungen

Oyefesobi, S.O. und Roy, D.M.

Effect of admixtures on hot-pressed Cements

Cem.Concr.Res.7, (1977), 165-172

Paulitsch, P.

Thaumasit im Basalt von Klösch

Aufschluß (1961), 266-268

Peppler, R.B. und Wells, L.S.

The system lime, Alumina and Water from 50° to 250°

J.NBS, 52, (1954), 75-92

Percival, A. und Taylor, H.F.W.

The unit cell and space group of $4\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Acta Cryst. (1961), 324

Petrov, I und Soptrajanov, B.

Infrared investigation of dicalcium phosphates

Spectrochim. Acta, 23 A, (1967), 2637-2646

Pickering, R.J.

Apparatus for Controlled-Atmosphere Differential Thermal Analysis of Corrosive Materials

Am.Min. 48, (1963), 1383-1388

Pimentel, G.C. und Mc Clellan, A.L.
The hydrogen Bond
Freeman & Comp., New York, (1960)

Pöllmann, H. und Kuzel, H-J.
Chloridhaltige Calciumaluminathydrate
Fortschr. Min. (1982)

Pöllmann, H. , Wenda, R. und Kuzel, H-J.
Neue Verbindungen mit Ettringitstruktur
Fortschr. Min., (1983)

Pöllmann, H.
Mischkristallbildung in den Systemen $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ -
 $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ und $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ -
 $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
Dipl.-Arbeit, Erlangen (1981)

Punzet, M.
Chemische und thermogravimetrische Stabilitätsunter-
suchungen an Calciumaluminathydraten

Ramachandran, V.S.
Calcium chloride in concrete-applications and ambiguities
Can.J. of Civil Engineering 5, (1978), 213-221

Ramsay, D.A.
Intensities and shapes of infrared bands of substances
in the liquid phase
J.Am.Chem.Soc. 74, (72-80)

Rauschenfels, E.
Verfahren zum Stabilisieren von Zementstein aus aluminat-
reichen Bindemitteln
Offenlegungsschrift 2600769

Regourd, M. und Guinier, A.
The crystal chemistry of the constituents of Portland
cement clinker
VI. Int. congress on the chemistry of Cement,
Moscow, (1974)

Remy, H.

Lehrbuch der anorg. Chemie

Geest & Portig, Leipzig (1960)

Richartz, W.

Die Bindung von Chlorid bei der Zement erhärtung

ZKG 10, (1969), 447-456

Riedel, W. und Göring, Chr.

Porenverteilung in Zementsteinen und Permeabilitäts-
messungen an Zementmörteln

Wiss. Zeitschrift für Architektur und Bauwesen, Weimar

15, (1968), 655-660

Roberts, M. H.

New calcium aluminate hydrates

J. Appl. Chem. 7, (1957), 543-546

Roberts, M.H.

Effect of calcium chloride on the durability of pre-
tensioned wire in prestressed concrete

Mag. Concr. Res. 14, (1962), 143-154

Roberts, M.H.

Calcium Aluminate Hydrates and related basic salts
solid solution

V. Intern. Symposium on the chemistry of Cements

Tokio, (1968), 104 - 117

Roed, G.

Verfahren zur genauen Bestimmung von freiem CaO in
Zement durch konduktometrische Titration

ZKG 6, (1972), 306-309

Ross, S.D.

Forbidden transitions in the infrared spectra of some
tetrahedral anions- II. sulphates

Spectrochim. Acta 18, (1962), 1575-1578

Schaeffler, H.

Zusätze zu Beton

Betonsteintztg. 9, (1970), 547-553

Scheetz, B.E. und White, W.B.

Vibrational spectr. of the alkline earth double carbonates

Am.Min. 62, (1977), 36-50

Schippa, G.

Reazione fra l'andride carbonica e il $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$

La Ricerca Sc. II, (1961), 204-211

Schneider, U. und Weiß, R.

Kinetische Betrachtungen über den thermischen Abbau Zementgebundener Betone und dessen mech. Auswirkungen

Cem.Concr.Res. 7, (1977), 259-268

Schlze, H. und Hildebrandt, U.

Carbonat- und sulfathaltige Verbindungen bei der Zementherstellung

ZKG 12, (1970), 573-579

Schrader, B.

Chemische Anwendung der Ramanspektroskopie

Angew. Ch. 85, (1973), 925-964

Schwiete, H.E. und Ludwig, U.

Crystal structures and Properties of Cement Hydration Products

V. Intern. Symposium on the chemistry of Cements,

Tokio (1968), 37-78

Schwiete, H.E. und Ludwig, U.

Bindung von Calciumchlorid und Calciumsulfat bei der Hydratation der aluminatisch-ferritischen Bestandteile

ZKG 5, (1969), 225-234

Sadran, G. und Cottin, B.

Hydrated Calcium and Magnesium Monocarboaluminates
V. Intern. Symposium on the chemistry of Cements,
Tokio (1968), 84-91

Satava, V. und Veprek, O.

Verfolgung hydrothormaler Reaktionen mittels DTA
ZKG, (1975), 170-173
ZKG, (1975), 424-426

Seb-Serbina, Y.A. , Savvina, V. und Zhurina, V.

The formation of hydrated calcium chloroaluminates
and their effect on the structure of cement pastes
Doklady, Akad. Nauk. SSSR, 3, (1956)

Seligmann, P. und Greening, N.R.

Studies of early hydration reactions of Portland
cement by X-ray diffraction
Tokio- Symposium (1968) 80 - 104

Shalon, R. und Raphael, M.

Influence of seawater on corrosion of reinforcement
J.Am.Concr. Inst. (1959), 1251-1268

Siebert, H.

Anwendungen der Schwingungsspektroskopie in der an-
organischen Chemie
Springer-Verlag, Berlin, (1966)

Springer, J.

Über den Einbau von S^{6+} , Cr^{6+} und Se^{6+} in die Struktur
des Tricalciumaluminathexahydrats
Dissertation, Erlangen(1976)

Steger, E. und Schmidt, W.

Infrarotspektren von Sulfaten und Phosphaten
Ber. Der Bunsenges. f. Phys. und Chemie, (1963), 102-109

Swanson, A.E.

Aluminium-Calcium-Sulfat-Hydrate
Nat.Bur.Stand.Circuits, 539, (1958), 3-4

Talaber, J.

High alumina cement

VI. Intern. congress on the chemistry of cement,
Moscow, (1974)

Tomas, F.

Amorphous phase in $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$

V. Intern. Symposium on the chemistry of cements,
Tokio, (1968), 153-155

Tarte, P.

Infra-red spectra of inorganic aluminates and characteristic vibrational frequencies of AlO_4 -tetrahedra and AlO_6 -octahedra

Spectrochim. Acta. 23, (1967), 2127-2143

Taylor, H.F.W.

Crystal chemistry of Portland Cement Hydration Products

VI. International congress on the chemistry of Cements,
Moscow, (1974)

Taylor, H.F.W.

Crystal structures of some double hydroxide minerals
Min. Mag. 39, (1973), 377-389

Taylor, H.F.W.

The chemistry of Cement, I, II
Academic Press, London (1964)

Theissing, E.M. , Hest-Wardénier, P.V. und De Wind, G.

The combining of sodium chloride and calcium chloride by
a number of different hardened cement pastes
Cem.Concr.Res. 8, (1978), 683-692

Tilley, C.E. , Megaw, H.D. und Hey, M.H.

Hydrocalumite, a new mineral from Scawt Hill, Co., Antrim
Min. Mag. 23, (1934), 607-615

Traetteberg, A. und Grattan-Bellew, P.E.

Hydration of $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ und $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ +Gypsum with
and without CaCl_2

J.Am.Ceram.Soc. (1975), 221-227

Turriziani, R. und Schippa, G.

Sull esistenza del monocarboaluminato di calcio idrato

Ric. Scientifica 26, (1956), 2792-2797

Van Aardt, J.H.P. und Visser, S.

Thaumasite formation : a cause of deterioration of Portland cement and related substances in the presence of sulphates

Cem.Concr.Res. 5, (1975), 225-232

Vavrin, F.

Effect of chemical additions on hydration processes and hardening of cement

VI. Intern. congress on the chemistry of cement, Moscow, (1974)

Venuat, M.

Zusammensetzung und Wirkungsweise von Betonzusatzmitteln

Betonwerk+Fertigteiletechnik 8, (1972), 571-580

Volant, J.

Etude par spectrometrie infrarouge d'aluminates de calcium hydrates

Rev. Mat. Constr. (1966), 191-197

Rev. Mat. Constr. (1966), 257-272

Rev. Mat. Constr. (1966), 313-322

Rev. Mat. Constr. (1966), 432-450

Rev. Mat. Constr. (1966), 633-636

Volkwein, A.

Ettringitähnliche Phasen in stark chloridhaltigem alten Zementstein und Beton

TIZ, 9, (1979), 530-534

Weast, R.C.

CRC Handbook of chemistry and physics
Cleveland, 1977/78

Wells, L.S., Clarke, W.F. und Mc Murdie, H.F.

Study of the system $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$ at temperatures
of 21 and 90°C

JNBS 30, (1943), 367 - 409

Wenda, R. und Kuzel, H.-J.

Einbau von B^{3+} in Calciumaluminathydrate
Fortschr. Min. (1983)

Wenda, R.

Untersuchungen zur Kristallchemie des Bors in Calcium-
aluminat- und ferrithydraten
Dissertation, Erlangen(i. Vorb.)

Wenda, R.

Über den Einbau von Bor in Calciumaluminathydrate
Dipl.-Arbeit, Erlangen(1980)

Wetzel, K.

Reaktionen von Erdalkalihydroxyden mit Tonmineralien in
wäßriger Suspension
Dissertation, Aachen (1967)

Winand, L. , Dallemagne, M.J. und Duyckerts, G.

Hydrogen Bonding in Apatitic calcium phosphates
Nature 190, (1961), 8

Woodford, A.E.

Crestmore minerals

Cal. J.of mines and geology, Rept. 39,(1943), 333-365

Zemann, J.

Carbonate

Fortschr. Min., (1981), 95 ff.

Zivica, V.

Über die korrosive Wirkung von Calciumnitratlösungen
auf erhärtete Zementpasten

ZKG, (1971), 175-179

Zur Strassen, H. und Strätling, W.

Die Reaktion zwischen gebranntem Kaolin und Kalk
in wässriger Lösung

Z. anorg. Allg. Chemie 245, (1940), 267-278

Zur Strassen, H.

Hydratation des Zements

Vortragsreferat, Düsseldorf 1969

Lebenslauf

Name	Herbert Pöllmann
Geboren am	30. Juni 1956
in	Waldsassen
Eltern	Peter Pöllmann, Brenner Elisabeth Pöllmann, geb. Höfer, Hausfrau
Schulbildung	1962 - 1966 Volksschule Wiesau 1966 - 1975 math.-naturwissenschaftliches Gymnasium in Weiden/Opf. Reifezeugnis am 20. Juni 1975
Studium	WS 1975 Mineralogie Univ. Erlangen - Nbg. Vordiplom Mineralogie an der Univ. Erlangen -Nbg. am 30. 11. 1977 Diplom Mineralogie Univ. Erlangen - Nbg. am 14. 1. 1981
Berufstätig- keit	Seit dem 15. 1. 1981 wissenschaftl. Mitar- beiter am Lehrstuhl für Mineralogie der Univ. Erlangen - Nbg.

